

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年7月11日 (11.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/054473 A1

(51) 国際特許分類: H01L 21/316

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/11597

(22) 国際出願日: 2001年12月27日 (27.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-402834

2000年12月28日 (28.12.2000) JP

特願2001-94245 2001年3月28日 (28.03.2001) JP

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 大見 忠弘 (OHMI, Tadahiro) [JP/JP]; 〒980-0813 宮城県 仙台市 青葉区 米ヶ袋 2丁目 1-17-301 Miyagi (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須川 成利 (SUGAWA, Shigetoshi) [JP/JP]; 〒980-8579 宮城県 仙台市 青葉区 荒巻字 青葉 05 東北大学大学院工

学研究科電子工学専攻内 Miyagi (JP). 平山 昌樹 (HIRAYAMA, Masaki) [JP/JP]; 〒980-8579 宮城県 仙台市 青葉区 荒巻字 青葉 05 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻内 Miyagi (JP). 白井 泰雪 (SHIRAI, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒980-8579 宮城県 仙台市 青葉区 荒巻字 青葉 05 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒150-6032 東京都 渋谷区 恵比寿 4丁目 20番3号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 32階 Tokyo (JP).

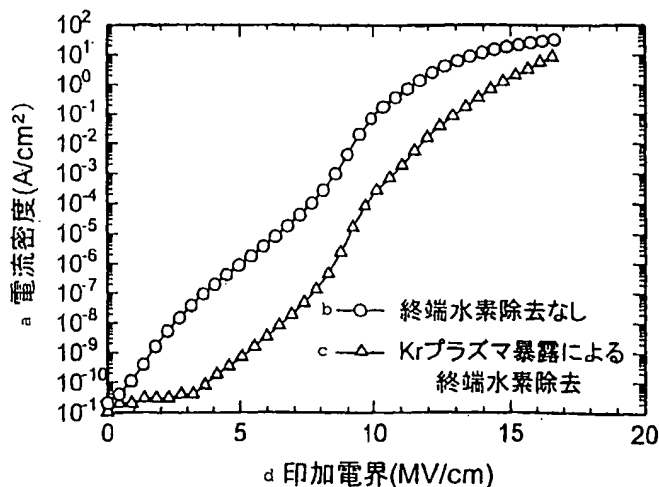
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 半導体装置及びその製造方法



a...CURRENT DENSITY (A/cm²)

b...TERMINATING HYDROGEN IS NOT REMOVED

c...TERMINATING HYDROGEN IS REMOVED BY EXPOSURE TO Kr PLASMA

d...APPLIED ELECTRIC FIELD (MV/cm)

(57) Abstract: A method for manufacturing a semiconductor device including a transistor and capacitors formed over a silicon substrate, wherein hydrogen present at least on a part of the surface of the silicon substrate, hydrogen is removed by exposing the surface to a plasma produced from a first inert gas, a plasma is produced from a mixture gas of a second inert gas and one or more kinds of gas molecules, and thereby to form a silicon compound layer containing at least part of the elements constituting the gas molecules is formed on the surface of the silicon substrate.

[続葉有]



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

シリコンを基体とするトランジスタないしは容量を複数個含む半導体装置の製造方法において、前記シリコンの表面には予め少なくとも一部に水素が存在し、前記シリコン表面を第1の不活性ガスによるプラズマに曝して前記水素を除去してから、第2の不活性ガスと一種類ないしは複数種類の気体分子の混合ガスによるプラズマを発生させて、前記シリコン気体の表面に前記気体分子を構成する元素の少なくとも一部を含むシリコン化合物層を形成する。

## 明細書

## 半導体装置およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、シリコン半導体上に酸化膜、窒化膜、酸窒化膜等が形成された半導体装置及びその形成方法に関する。

## 背景技術

MIS（金属／絶縁膜／シリコン）トランジスタのゲート絶縁膜には、低リーク電流特性、低界面準位密度、高耐圧性、高ホットキャリア耐性、均一なしきい値電圧特性など、様々な高性能電気特性および高信頼性特性が要求される。

これらの要求を満たすゲート絶縁膜形成技術として、従来は、酸素分子や水分子を使用した約800°C程度以上の熱酸化技術が用いられてきた。

熱酸化工程は、従来、その前工程として有機物、金属、パーティクルなどの表面付着汚染物を洗浄工程によって除去を施してから行われる。こうした従来の洗浄工程では、その最後に希フッ酸や水素添加水等を用いた洗浄を行い、シリコン表面のシリコン末結合手を水素で終端して、シリコン表面への自然酸化膜形成を抑制し、清浄な表面を有するシリコン基板を、次に続く熱酸化工程へと導入している。熱酸化工程では、この表面終端水素はアルゴン（Ar）などの不活性ガス雰囲気中でシリコン基体を昇温していく過程で約600°C程度以上の温度で脱離する。シリコン表面の酸化は、その後約800°C以上で酸素分子ないしは水分子を導入した雰囲気で行われていた。

従来、このような熱酸化技術を使用してシリコン表面にシリコン酸化膜を形成した場合、良好な酸化膜／シリコン界面特性、酸化膜の耐圧特性、リーク電流特性などが得られるのは、表面が（100）面方位に配向したシリコンを用いた時に限られていた。また、従来の熱酸化技術で作成されたシリコン酸化膜ではその膜厚を約2nm程度以下にすると著しいリーク電流の悪化が起これ、ゲート絶縁膜の薄膜化を要求する高性能微細トランジスタの実現が阻害されていた。

また、（100）面以外の他の面方位に配向した結晶シリコンや、絶縁膜上において主として（111）面に配向する多結晶シリコン等では、熱酸化技術を使用してシリコン酸化膜を形成しても、（100）面方位に配向したシリコンのシリコン酸化膜

に比べて酸化膜／シリコン界面の界面準位密度が著しく高く、このため膜厚が薄いシリコン酸化膜では耐圧特性、リーク電流特性などの電気的特性が劣悪であり、使用する場合にシリコン酸化膜の膜厚を増大させる必要があった。

- 一方、近年においては半導体装置の生産性の効率を向上させるために大口径のシリコンウェーハ基板の使用、あるいは大面積のガラス基板の使用が進んでいる。こうした大型基板の全面で均一な特性のトランジスタを高いスループットで生産するためには、昇温降温の温度変化幅の少ない低温での、しかも温度依存性の少ない絶縁膜形成工程が求められる。従来の熱酸化工程では酸化反応速度の温度ゆらぎに対する変化が大きく、大面積基板を使って高いスループットで半導体装置の生産性を行うことは困難であった。

- こうした、従来の熱酸化工程における課題を解決しようとして、数多くの低温成膜プロセスが試みられている。なかでも、特開平11-279773公報記載の技術や、テクニカル・ダイジェスト・オブ・インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング、1999 (Technical Digest of International Electron Devices Meeting 1999)、p p. 249-252記載の技術、あるいは2000シンポジウム・オン・ブイエルエスアイ・テクノロジー・ダイジェスト・オブ・テクニカル・ペーパーズ (2000 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers)、p p. 76-177に記載の技術では、プラズマ中に不活性ガスと酸素気体分子を導入して、大きな準安定準位を有する不活性ガスに酸素分子の原子状化を効率的に行わせることで、原子状酸素によるシリコン表面の酸化を行い比較的良好な電気特性を得ている。

- これらの技術においては、不活性ガスのクリプトン (Kr) と酸素 (O<sub>2</sub>) 混合ガスにマイクロ波を照射し、Kr と O<sub>2</sub> 混合プラズマを発生させ原子状酸素 O\* を大量に生成して 400° C 程度の温度でシリコンの酸化を行い、従来の熱酸化に匹敵する低リーク電流特性、低界面準位密度、高耐圧性を実現している。また、この酸化技術によれば (100) 面以外の他の面方位を有すシリコン表面にも高品質な酸化膜が得られる。

しかしながら、こうした従来のマイクロ波励起プラズマによるシリコン酸化膜形成技術では、原子状酸素 O\* を使用した酸化を行っているにもかかわらず、従来の酸素

- 分子あるいは水分子を使用した熱酸化工程と同等程度の電気的特性を有するシリコン酸化膜しか得られていない。特にシリコン基板表面において約2 nm程度以下の酸化膜厚を有するシリコン酸化膜では良好な低いリーク電流特性を得ることが出来ず、ゲート絶縁膜のさらなる薄膜化を要求する高性能微細トランジスタの実現は、従来の
- 5 熱酸化膜技術と同様に困難であった。

また、トランジスタの酸化膜へのホットキャリア注入の影響によるコンダクタンスの劣化や、フラッシュメモリなど、シリコン酸化膜中に電子をトンネル伝導させる素子において、リーク電流の増加など電気特性の経時的劣化が、シリコン酸化膜を従来の熱工程により形成した場合よりも顕著に起こってしまうという課題を有していた。

10

#### 発明の開示

そこで本発明は、以上述べた課題を解決した新規で有用な半導体装置およびその製造方法を提供することを概括的課題とする。

- 本発明のより具体的な課題は、従来の熱酸化技術に代わる低温プラズマ酸化技術を提供することにある。
- 15

本発明のその他の課題は、あらゆる面方位のシリコン面に適用可能な、低温での高品質絶縁膜形成技術を提供することにある。

- 本発明のその他の課題は、かかる低温での高品質絶縁膜形成技術を使った、信頼性の高い高品質な微細半導体装置、特にトランジスタ集積回路装置やフラッシュメモリ装置、更にはトランジスタや各種機能素子を複数備えた3次元集積回路装置、および
- 20 その製造方法を提供することにある。

本発明のその他の課題は、

シリコン表面に形成されたシリコン化合物層を含む半導体装置であって、

- 前記シリコン化合物層は、少なくとも所定の不活性ガスを含み、水素含有量が面密度換算で $10^{11}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする半導体装置を提供することにある。
- 25

本発明のその他の課題は、

シリコン表面上に第1のシリコン化合物層を介して形成された多結晶シリコン膜を有するトランジスタと、多結晶シリコン表面上に形成された第2のシリコン化合物

層を含むキャパシタとを、共通基板上に備えた半導体メモリ装置であって、

前記第1および第2のシリコン化合物層の各々は少なくとも所定の不活性ガスを  
含み、水素含有量が面密度換算で $10^{11}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする半導体  
装置を提供することにある。

5 本発明のその他の課題は、

基板上に形成された多結晶シリコン層又はアモルファスシリコン層を活性層とす  
る半導体装置であって、

前記シリコン層の表面には、少なくとも所定の不活性ガスを含み、水素含有量が面  
密度換算で $10^{11}/\text{cm}^2$ 以下のシリコン化合物層が形成され、

10 前記半導体装置は、前記基板上に形成された表示素子を駆動することを特徴とする  
半導体装置を提供することにある。

本発明のその他の課題は、

シリコン表面上への半導体装置の製造方法であって、

15 前記シリコン表面を第1の不活性ガスによる第1のプラズマに曝して、前記シリコ  
ン表面上の少なくとも一部にあらかじめ存在している水素を除去する工程と、

第2の不活性ガスと一種類ないしは複数種類の気体分子の混合ガスによる第2の  
プラズマを形成し、前記第2のプラズマの下で前記シリコン表面に前記気体分子を構  
成する元素の少なくとも一部を含むシリコン化合物層を形成する工程とを含むこと  
を特徴とする半導体装置の製造方法を提供することにある。

20 本発明のその他の課題は

シリコン表面上に第1の絶縁膜を介して形成された多結晶シリコン膜を有するト  
ランジスタと、多結晶シリコン表面上に形成された第2の絶縁膜を含むキャパシタと  
を共通基板上に備えた半導体メモリ装置の製造方法であって、

25 前記シリコン表面を第1の不活性ガスによる第1のプラズマに曝して前記シリコ  
ン表面の少なくとも一部に予め存在する水素を除去する工程と、

第2の不活性ガスと一種類ないしは複数種類の気体分子の混合ガスによる第2の  
プラズマを形成し、前記第2のプラズマの下で、前記シリコン表面に前記気体分子を  
構成する元素の少なくとも一部を含むシリコン化合物層を、前記第1の絶縁膜として  
形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法を提供することにあ

る。

本発明のその他の課題は、

基板上への多結晶シリコン層又はアモルファスシリコン層を活性層とする半導体装置の製造方法であって、

- 5 前記基板上に、多結晶シリコン層またはアモルファスシリコン層よりなるシリコン層を形成する工程と、

前記シリコン層表面を第1の不活性ガスによるプラズマに曝して、前記シリコン層表面の少なくとも一部に存在する水素を除去する工程と、

- 第2の不活性ガスと一種類ないしは複数種類の気体分子の混合ガスによるプラズマを発生させて、前記シリコン層表面に前記気体分子を構成する元素の少なくとも一部を含むシリコン化合物層を形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法を提供することにある。
- 10

- 本発明によれば、シリコン表面の平坦性を悪化させることなく、真空を破らない連続的な工程で、400℃程度以下の低温でも完全に表面終端水素を除去することが可能になり、従来の熱酸化工程やマイクロ波プラズマ工程で成膜したシリコン酸化膜より優れた特性、信頼性を有するシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜を約500℃程度以下の低温であらゆる面方位のシリコンに形成でき、信頼性の高い、高性能な微細トランジスタ集積回路を実現できるようになった。
- 15

- また、本発明によれば、シャロートレンチアイソレーションなどの素子分離側壁部の角部分や凹凸のある表面形状をもつシリコン表面にもリーク電流や耐圧などの特性が良好な薄い高品質なシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜を形成することが可能となり、素子分離幅を狭くした高密度な素子集積化、立体的構造を持つ高密度な素子集積化が可能となった。
- 20

- さらに、本発明のゲート絶縁膜を使用することで、書き換え回数が圧倒的に増加可能なフラッシュメモリ素子などを実現することができた。
- 25

さらに、本発明によれば、絶縁膜上に形成される主として(111)面に配向する多結晶シリコンにも高品質なシリコンゲート酸化膜、シリコンゲート窒化膜を形成することが可能となり、高駆動能力を有する多結晶シリコントランジスタを使用した表示装置、さらにはトランジスタ、機能素子を複数積層した3次元集積回路素子を実現

することができるようになる。

#### 図面の簡単な説明

- 図1はラジアルラインスロットアンテナを用いたプラズマ装置の概念図；
- 5 図2は赤外分光器で測定したシリコン表面終端水素とシリコンの結合の $K_r$ プラズマ暴露依存性を示す特性図；
- 図3はシリコン酸化膜厚の処理室ガス圧力依存性を示す特性図；
- 図4はシリコン酸化膜中の $K_r$ 密度の深さ方向分布を示す特性図；
- 図5はシリコン酸化膜の電流電圧特性を示す特性図；
- 10 図6はシリコン酸化膜およびシリコン窒化膜のリーク電流特性と膜厚の関係を  
示す図；
- 図7はシリコン窒化膜厚の処理室内ガス圧力依存性を示す特性図；
- 図8はシリコン窒化膜形成時の原子状酸素と原子状水素の発光強度を示す特性  
図；
- 15 図9はシリコン窒化膜の元素分布を示す特性図；
- 図10はシリコン窒化膜の電流電圧特性を示す特性図；
- 図11A～11Cはシャロートレンチアイソレーションの概念的断面図；
- 図12は凹凸のあるシリコン表面に形成した立体的トランジスタの断面構造図；
- 図13はフラッシュメモリ素子の断面構造の概略図；
- 20 図14は本発明のフラッシュメモリ素子の形成方法を段階的に説明する概略断面  
構造図；
- 図15は本発明のフラッシュメモリ素子の形成方法を段階的に説明する概略断面  
構造図；
- 図16は本発明のフラッシュメモリ素子の形成方法を段階的に説明する概略断面  
25 構造図；
- 図17は本発明のフラッシュメモリ素子の形成方法を段階的に説明する概略断面  
構造図；
- 図18は金属基板SOI上に作製されたMOSトランジスタの断面構造の概略図；
- 図19はガラス基板やプラスチック基板などに適応されるプラズマ装置の概念図；



図20は絶縁膜状の多結晶シリコンランジスタの断面構造の概略図；

図21は3次元LSIの断面構造の概念図である。

### 発明を実施するための最良の態様

- 5 以下、本発明を適用した好適な諸実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

#### (第1の実施形態)

初めに、プラズマを用いた低温での酸化膜形成について説明する。

- 10 図1は、本発明で使われるラジアルラインスロットアンテナを用いたプラズマ処理装置の一例を示す断面図である。

本実施形態においては、シリコン表面の未結合手を終端している水素を除去するのに、次の酸化膜形成工程でプラズマ励起ガスとして使われるKrを使用し、同一処理室内で連続して表面終端水素除去処理と酸化処理とを行う。

- 15 まず、真空容器（処理室）101内を真空にし、次にシャワープレート102から最初にArガスを導入し、それをKrガスに切替える。さらに、前記処理室101内の圧力を133Pa（1Torr）程度に設定する。

- 20 次にシリコン基板103を、加熱機構を持つ試料台104に置き、試料の温度を400℃程度に設定する。前記シリコン基板103の温度が200～550℃の範囲内であれば、以下に述べる結果はほとんど同様のものとなる。前記シリコン基板103は、直前の前処理工程において希フッ酸洗浄が施され、その結果表面のシリコン未結合手が水素で終端されている。

- 25 次に同軸導波管105からラジアルラインスロットアンテナ106に周波数が2.45GHzのマイクロ波を供給し、前記マイクロ波を前記ラジアルラインスロットアンテナ106から処理室101の壁面の一部に設けられた誘電体板107を通して、前記処理室101内に導入する。導入されたマイクロ波は前記シャワープレート102から前記処理室101内に導入されたKrガスを励起し、その結果前記シャワープレート102の直下に高密度のKrプラズマが形成される。供給するマイクロ波の周波数が900MHz程度以上約10GHz程度以下の範囲にあれば、以下に述べる結果はほとんど同様のものとなる。

図1の構成においてシャワープレート102と基板103の間隔は、本実施形態では6 cmに設定する。この間隔は狭いほうがより高速な成膜が可能となる。本実施形態では、ラジアルラインスロットアンテナを用いたプラズマ装置を用いて成膜した例を示しているが、他の方法を用いてマイクロ波を処理室内に導入してプラズマを励起してもよい。

前記シリコン基板103をKrガスで励起されたプラズマに曝すことにより、前記シリコン基板103の表面は低エネルギーのKrイオン照射を受け、その表面終端水素が除去される。

図2は前記シリコン基板103表面におけるシリコン-水素結合を赤外分光器により分析した結果であり、前記処理室101中にマイクロ波を133 Pa (1 Torr) の圧力下、 $1.2 \text{ W/cm}^2$  のパワーで導入することで励起したKrプラズマによる、シリコン表面終端水素の除去効果を示す。

図2を参照するに、わずか1秒程度のKrプラズマ照射でシリコン-水素結合に特徴的な波数 $2100 \text{ cm}^{-1}$  付近の光吸収がほとんど消滅し、約30秒の照射ではほぼ完全に消滅するのがわかる。すなわち、約30秒のKrプラズマ照射により、シリコン表面を終端していた水素が除去できることがわかる。本実施形態では、1分間のKrプラズマ照射を施して、表面終端水素を完全に除去する。

次に、前記シャワープレート102から97/3の分圧比のKr/O<sub>2</sub> 混合ガスを導入する。この際、処理室内の圧力は133 Pa (1 Torr) 程度に維持しておく。

KrガスとO<sub>2</sub> ガスが混合された高密度励起プラズマ中では、中間励起状態にあるKr\*とO<sub>2</sub> 分子が衝突し、原子状酸素O\*を効率よく大量に発生できる。

本実施例では、この原子状酸素O\*により前記シリコン基板103の表面を酸化する。従来のシリコン表面の熱酸化法では、O<sub>2</sub> 分子やH<sub>2</sub>O分子により酸化が行われ、800°C以上の極めて高い処理温度が必要であったが、本発明の原子状酸素による酸化処理では、400°C程度の非常に低い温度で酸化が可能である。Kr\*とO<sub>2</sub> の衝突機会を大きくするには、処理室圧力は高い方が望ましいが、あまり高くすると、発生したO\*同志が衝突し、O<sub>2</sub> 分子に戻ってしまう。当然、最適ガス圧力が存在する。

図3に、処理室内のKr/O<sub>2</sub> の圧力比を97/3に保持しつつ、前記処理室10

1 内のガス圧力を変化させた場合の、形成される酸化膜の厚さと処理室内圧力との関係を示す。ただし図3では、シリコン基板103の温度を400°Cに設定し、10分間の酸化処理を行っている。

図3を参照するに、前記処理室101内の圧力が約133Pa (1 Torr) の時に最も酸化速度は速くなり、この圧力ないしはその近傍の圧力条件が最適であることがわかる。この最適圧力は、前記シリコン基板103の面方位が(100)面である場合に限らず、どの面方位のシリコン表面であっても同じである。

所望の膜厚のシリコン酸化膜が形成されたところでマイクロ波パワーの導入を止めプラズマ励起を終了し、さらにKr/O<sub>2</sub>混合ガスをArガスに置換して酸化工程を終了する。本工程の前後にArガスを使用するのはKrより安価なガスをパージガスに使用するためである。本工程に使用されたKrガスは回収再利用する。

以上の酸化膜形成に続いて、電極形成工程、保護膜形成工程、水素シンタ処理工程等を施してトランジスタやキャパシタを含む半導体集積回路装置を完成さる。

上記の手順で形成されたシリコン酸化膜中の水素含有量を昇温放出により測定したところ、3nmの膜厚のシリコン酸化膜において面密度換算で10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>程度以下であった。特にリーク電流が少ない酸化膜においてはシリコン酸化膜内の水素含有量は、面密度換算で10<sup>11</sup>/cm<sup>2</sup>程度以下であることが確認された。一方、酸化膜形成前にKrプラズマの暴露を行わなかった酸化膜は面密度換算で10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>を超える水素を含んでいた。

また、上記の手順で形成されたシリコン酸化膜を剥離した後のシリコン表面と酸化膜形成前のシリコン表面の粗さを原子間力顕微鏡で測定して比較したところ、シリコン表面の荒さが変化していないのが確認された。すなわち、終端水素を除去して酸化した後でもシリコン表面が荒れることはない。

図4は、上記の手順で形成されたシリコン酸化膜中のKr密度の深さ方向分布を、全反射蛍光X線分光装置を用いて調べたものである。ただし図4の結果はシリコンの(100)面についてのものであるが、(100)面に限らず他の方位でも同様の結果が得られる。

図4の実験では、Kr中の酸素の分圧を3%に、また処理室内の圧力を133Pa (1 Torr) に設定し、プラズマ酸化処理を基板温度400°Cで行っている。

図4を参照するに、シリコン酸化膜中のK<sub>r</sub>密度は下地のシリコン表面から遠ざかるにつれて増大し、シリコン酸化膜表面では $2 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 程度の密度に達する。このことから、上記の手順で得られるシリコン酸化膜は、下地のシリコン表面からの距離が4 nm以上の領域において膜中のK<sub>r</sub>濃度が一定で、一方シリコン表面からの距離が4 nm以下の領域においてはシリコン／シリコン酸化膜の界面に向かって減少している膜であることがわかる。

図5は、上記の手順で得られたシリコン酸化膜について、リーク電流の印加電界依存性を示す。ただし図5の結果は、シリコン酸化膜の膜厚が4.4 nmの場合についてのものである。比較のため、図5中には酸化膜形成前にK<sub>r</sub>プラズマの暴露を行わなかった場合について、同一膜厚の酸化膜のリーク電流特性を示している。

図5を参照するに、K<sub>r</sub>プラズマへの暴露を行わなかった場合のシリコン酸化膜のリーク電流特性は、従来の熱酸化膜のリーク電流特性と同等であり、K<sub>r</sub>/O<sub>2</sub>マイクロ波プラズマによる酸化処理を行っても、得られる酸化膜のリーク電流特性を余り改善することができないことがわかる。これに対し、K<sub>r</sub>プラズマ照射により終端水素除去を施してからK<sub>r</sub>/O<sub>2</sub>ガスを導入して酸化を行う本実施形態の方法により形成されたシリコン酸化膜は、従来のマイクロ波プラズマ酸化により形成されたシリコン酸化膜よりも同一電界におけるリーク電流が2～3桁も減少し、非常に良好な低リーク特性を示していることがわかる。同様のリーク電流特性の改善は、さらに薄い1.7 nm程度までの膜厚のシリコン酸化膜でも実現できることが確認されている。

図6は、本実施形態によるシリコン酸化膜のリーク電流特性を、前記シリコン酸化膜の膜厚を変化させて測定した結果を示す。ただし図6中、△は従来の熱酸化膜のリーク電流特性を、また○はK<sub>r</sub>プラズマへの曝露を省略してK<sub>r</sub>/O<sub>2</sub>プラズマによる酸化を行った場合のシリコン酸化膜のリーク電流特性を、さらに●は、前記K<sub>r</sub>プラズマへの曝露の後、前記K<sub>r</sub>/O<sub>2</sub>プラズマによる酸化を行った本実施例形態によるシリコン酸化膜のリーク電流特性を示す。なお図6中、■で示すデータは、後で説明する酸化窒化膜についてのリーク電流特性を示す。

図6を参照するに、○で示す、K<sub>r</sub>プラズマへの曝露工程を省略してプラズマ酸化工程で形成したシリコン酸化膜のリーク電流特性は、△で示す熱酸化膜のリーク電流特性と一致するのに対し、●で示す、本実施形態によるシリコン酸化膜のリーク電流

特性は、○で示すリーク電流特性に対して2～3桁も減少しているのがわかる。また、本実施形態によるシリコン酸化膜では、膜厚が約1.5 nmであっても、厚さが2 nmの熱酸化膜のリーク電流に匹敵する、 $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  のリーク電流を実現できることがわかる。

- 5      また、本実施形態により得られたシリコン酸化膜について、シリコン/シリコン酸化膜界面準位密度の面方位依存性を測定してみると、どの面方位のシリコン表面においても、約 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  の非常に低い界面準位密度が得られることを見出した。

- 10      この他、耐圧特性、ホットキャリア耐性、ストレス電流を流したときのシリコン酸化膜が破壊に至るまでの電荷量QBD (Charge to Breakdown) などの電気的特性、信頼性的特性に関して、本実施形態により形成した酸化膜は、従来の熱酸化膜と同等ないしはそれ以上の良好な特性を示す。

- 15      上述したように、表面終端水素を除去してからKr/O<sub>2</sub> 高密度プラズマによりシリコン酸化工程を行うことで、400°Cという低温においても、あらゆる面方位のシリコンに優れたシリコン酸化膜を形成することができる。こうした効果が得られるのは、終端水素除去により酸化膜中の水素含有量が少なくなり、かつ、酸化膜中にKrが含有されることに起因していると考えられる。酸化膜中の水素が少ないことでシリコン酸化膜内の元素の弱い結合が少なくなり、またKrが含有されることにより、膜中やSi/SiO<sub>2</sub> 界面でのストレスが緩和され、膜中電荷や界面準位密度が低減  
20      され、シリコン酸化膜の電気的特性が大幅に改善されているためと考えられる。

特に、表面密度換算において水素濃度を $10^{12}/\text{cm}^2$  以下、望ましくは $10^{11}/\text{cm}^2$  程度以下にすることと、 $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$  以下程度のKrを含むことが、シリコン酸化膜の電気的特性、信頼性的特性の改善に寄与しているものと考えられる。

- 25      本発明の酸化膜を実現するためには、図1の装置の他に、プラズマを用いた低温の酸化膜形成を可能とする別のプラズマプロセス用装置を使用してもかまわない。たとえば、マイクロ波によりプラズマを励起するためにKrガスを放出する第1のガス放出構造と、酸素ガスを放出する、前記第1のガス放出構造とは異なる第2のガス放出構造とを備えた2段シャワープレート型プラズマプロセス装置を使うことも可能である。

なお、本実施形態では、所望の膜厚のシリコン酸化膜が形成されたところでマイクロ波パワーの導入を止めプラズマ励起を終了し、さらにKr/O<sub>2</sub>混合ガスをArガスに置換して酸化工程を終えているが、前記マイクロ波パワーを止める前に、圧力を133Pa (1 Torr) 程度に保ったままシャワープレート102から分圧比98/2のKr/NH<sub>3</sub>混合ガスを導入し、シリコン酸化膜の表面に約0.7nmのシリコン窒化膜を形成して処理を終えても良い。この方法によれば表面にシリコン窒化膜が形成されたシリコン酸窒化膜が得られ、より高い比誘電率を有する絶縁膜を形成することが可能になる。

10 (第2の実施形態)

次に、プラズマを用いた低温での窒化膜形成について述べる。窒化膜形成には図1と同様の装置を用いる。

本実施形態においては、終端水素除去及び窒化膜形成時のためにArまたはKrをプラズマ励起ガスとして使用することが良質な窒化膜を形成する上で望ましい。

15 以下Arを使用した際の一例を示す。

まず、真空容器(処理室)101内を真空中に排気し、次にシャワープレート102からArガスを導入して処理室内の圧力を13.3Pa (100mTorr) 程度に設定する。

次に、直前の前処理工程において水素添加水洗浄により表面のシリコン未結合手が水素で終端されたシリコン基板103を処理室101中に導入し、加熱機構を持つ試料台104に載置する。さらに試料の温度を500°Cに設定する。この温度が300-550°Cの範囲内であるならば、以下に述べる結果とはほとんど変わらない。

次に、同軸導波管105から、ラジアルラインスロットアンテナ106および誘電体板107を通して、処理室内に、2.45GHzのマイクロ波を供給し、処理室内に高密度のArプラズマを生成する。供給するマイクロ波の周波数が900MHz程度以上10GHz程度以下の範囲にあれば、以下に述べる結果はほとんど変わらない。シャワープレート102と基板103の間隔は、本実施形態では6cmに設定している。この間隔は狭いほうがより高速な成膜が可能となる。なお本実施形態では、ラジアルラインスロットアンテナを用いたプラズマ装置を用いて成膜した例を示してい

るが、他の方法を用いてマイクロ波を処理室内に導入してもよい。

このようにArガスで励起されたプラズマに曝されたシリコン表面は低エネルギーのArイオン照射を受け、その表面終端水素が除去される。本実施形態では1分間のArプラズマ暴露を施す。

5 次に、シャワープレート102からArガスに分圧比で2%のNH<sub>3</sub>ガスを混合して導入する。この際、処理室内の圧力は13.3Pa(100mTorr)程度に保つ。ArガスとNH<sub>3</sub>ガスが混合された高密度励起プラズマ中では、中間励起状態にあるAr\*とNH<sub>3</sub>分子が衝突し、NH\*ラジカルが効率よく発生する。このNH\*ラジカルがシリコン基板表面を窒化する。

10 次に、所望の膜厚のシリコン窒化膜が形成されたところでマイクロ波パワーの導入を止めプラズマ励起を終了し、さらにAr/NH<sub>3</sub>混合ガスをArガスに置換して窒化工程を終了する。

以上の窒化膜形成に続いて、電極形成、保護膜形成、水素シンク処理等を行い、トランジスタやキャパシタなどを含む半導体集積装置を完成させる。

15 本実施形態では、ラジアルラインスロットアンテナを用いたプラズマ装置を用いて窒化膜を成膜した例を示したが、他の方法を用いてマイクロ波を処理室内に導入してもよい。また本実施形態では、プラズマ励起ガスにArを使用しているが、Krを用いても同様の結果を得ることができる。また、本実施形態では、プラズマプロセスガスにNH<sub>3</sub>を用いているが、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>などの混合ガスを用いても良い。

20 本発明のシリコン窒化膜形成においては、表面終端水素を除去した後においても、プラズマ中に水素が存在することがひとつの重要な要件である。プラズマ中に水素が存在することにより、シリコン窒化膜中及び界面のダングリングボンドがSi-H、N-H結合を形成して終端され、その結果シリコン窒化膜及び界面の電子ドラップが無くなると考えられる。

25 Si-H結合、N-H結合が本発明の窒化膜に存在することは、それぞれ赤外吸収スペクトル、X線光電子分光スペクトルを測定することで確認されている。水素が存在することで、CV特性のヒステリシスも無くなり、シリコン/シリコン窒化膜界面準位密度も $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と低く抑えられる。希ガス(ArまたはKr)とN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>の混合ガスを使用してシリコン窒化膜を形成する場合には水素ガスの分圧を0。

5%以上とすることで、膜中の電子や正孔のトラップを著しくに減少させることができる。

図7は、上述の手順で作成したシリコン窒化膜厚の圧力依存性を示す。ただし図7の実験においてAr/NH<sub>3</sub>の分圧比は98/2に設定されており、成膜時間は30分である。

図7を参照するに、窒化膜の成長速度は、処理室内の圧力を下げて希ガス(ArまたはKr)がNH<sub>3</sub>(またはN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)に与えるエネルギーを増やした方が速くなることがわかる。窒化膜形成効率の観点からは、ガス圧力は6.65~13.3Pa(50~100mTorr)の範囲が好ましいが、他の実施形態で述べるように、酸化と窒化を連続する工程では酸化に適した圧力、例えば13.3Pa(1Torr)程度に統一して窒化を行うことも、生産性の観点からは好ましい条件である。また、希ガス中のNH<sub>3</sub>(またはN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)の分圧は1~10%の範囲が良く、さらに好ましくは2~6%が良い。

本実施形態により得られたシリコン窒化膜の比誘電率は7.9であったが、この値はシリコン酸化膜の比誘電率の約2倍に相当する。

本実施形態により得られたシリコン窒化膜の電流電圧特性を測定したところ、膜厚が3.0nm(誘電率換算酸化膜1.5nmに相当)のときに、1Vの電圧印加時において、膜厚が1.5nmの熱酸化膜よりも5~6桁以上も低いリーク電流特性が得られることが見出された。これは、本実施例によるシリコン窒化膜を使うことにより、ゲート絶縁膜にシリコン酸化膜を使用したトランジスタにおいて問題となっている微細化限界を突破できることが可能であることを意味する。

上述した窒化膜の成膜条件、および物性的、電気的特性は、(100)面方位のシリコン表面上に限定されるものではなく、(111)面を含むあらゆる面方位のシリコンにおいて、同様に成立する。

本実施形態により得られた好ましい結果は、終端水素が除去されたことによることだけが原因ではなく、窒化膜中にArまたはKrが含有されることにも関係すると考えられる。すなわち、本実施例形態による窒化膜では窒化膜中やシリコン/窒化膜界面でのストレスが、窒化膜中に含有されるArあるいはKrにより緩和され、その結果シリコン窒化膜中の固定電荷や界面準位密度が低減され、電気的特性、信頼性的特



性が大幅に改善されたものと考えられる。

特に、シリコン酸化膜の場合と同様に、表面密度において  $5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  以下の Ar または Kr を含むことがシリコン窒化膜の電気的特性、信頼性的特性の改善に寄与していると考えられる。

- 5      本発明の窒化膜を実現するためには、図1の装置の他に、プラズマを用いた低温の酸化膜形成を可能とする別のプラズマプロセス用装置を使用してもかまわない。たとえば、マイクロ波によりプラズマを励起するための Ar または Kr ガスを放出する第1のガス放出構造と、 $\text{NH}_3$  (または  $\text{N}_2/\text{H}_2$  ガス) ガスを放出する、前記第1のガス放出構造とは異なる第2のガス放出構造とをもつ2段シャワープレート型プラズマプロセス装置で形成することも可能である。
- 10

### (第3の実施形態)

次に、ゲート絶縁膜にプラズマを用いた低温の酸化膜と窒化膜の2層構造を使用した実施形態を説明する。

- 15      本実施形態で使われる酸化膜および窒化膜の形成装置は図1と同じである。本実施形態においては、酸化膜及び窒化膜形成のために Kr をプラズマ励起ガスとして使用する。

まず、真空容器 (処理室) 101 内を真空中に排気し、シャワープレート102から Ar ガスを前記処理室101中に導入する。次に導入されるガスを当初の Ar から Kr

20      r ガスに切り替え、前記処理室101内の圧力を133 Pa (1 Torr) 程度に設定する。

次に、直前の前処理工程で希フッ酸洗浄が施され表面のシリコン未結合手が水素で終端されているシリコン基板103を前記処理室101内に導入し、加熱機構を備えた試料台104に載置する。さらに試料の温度を400℃に設定する。

- 25      次に前記同軸導波管105からラジアルラインスロットアンテナ106に周波数が2.45 GHz のマイクロ波を1分間供給し、前記マイクロ波を前記誘電体板107を介して前記処理室101内に導入する。このようにして前記処理室101内に生成した高密度の Kr プラズマに、前記シリコン基板103の表面を曝すことにより、表面終端水素を除去する。

次に、前記処理室101内の圧力を133Pa(1Torr)程度に保持したまま、シャワープレート102から97/3の分圧比のKr/O<sub>2</sub>混合ガスを導入し、前記シリコン基板103の表面に厚さが1.5nmのシリコン酸化膜を形成する。

次に、マイクロ波の供給を一時停止し、O<sub>2</sub>ガスの導入を停止する。さらに真空容器(処理室)101内をKrでパージした後、シャワープレート102から分圧比98/2のKr/NH<sub>3</sub>混合ガスを導入し、処理室内の圧力を133Pa(1Torr)程度に設定したまま、再び周波数が2.56GHzのマイクロ波を供給し、前記処理室101内に高密度のプラズマを生成して、前記シリコン酸化膜の表面に1nmのシリコン窒化膜を形成する。

次に、所望の膜厚のシリコン窒化膜が形成されたところでマイクロ波パワーの導入を停止してプラズマ励起を終了し、さらにKr/NH<sub>3</sub>混合ガスをArガスに置換して酸化窒化工程を終了する。

以上の酸化窒化膜形成に続いて、電極形成、保護膜形成、水素シタ処理を施すことにより、トランジスタやキャパシタを有する半導体集積回路装置を完成させる。

このようにして形成した積層ゲート絶縁膜の実効的な誘電率を測定したところ、約6の値が得られた。その他、リーク電流特性、耐圧特性、ホットキャリア耐性などの電気的特性、信頼性的特性も先の実施形態1の場合と同様に、優れたものであった。得られたゲート絶縁膜にはシリコン基板103の面方位に対する依存性も見られず、(100)面以外のどの面方位のシリコンにも優れた特性のゲート絶縁膜を形成できた。このようにして、酸化膜の低界面準位特性と窒化膜の高誘電率特性を兼ね備えたゲート絶縁膜を実現できた。

本実施形態では、シリコン側に酸化膜を形成する酸化膜、窒化膜の2層構成を示したが、目的に応じて酸化膜、窒化膜の順序を入れ替えること、また酸化膜/窒化膜/酸化膜、窒化膜/酸化膜/窒化膜などのさらに複数の積層膜を形成することも可能である。

#### (第4の実施形態)

次に、ゲート絶縁膜にプラズマを用いた低温の酸窒化膜を使用した実施形態を説明する。

本実施形態で使う酸窒化膜形成装置は、図1と同じである。本実施形態においては、Krをプラズマ励起ガスとして使用する。

まず、真空容器（処理室）101内を真空中に排気し、シャワープレート102から前記処理室101中にArガスを導入する。次に前記処理室101中に導入されるガス  
5     ガスをArからKrガスに切り替え、処理室内の圧力を133Pa（1Torr）程度に設定する。

さらに直前の前処理工程で希フッ酸洗浄が施され表面のシリコン未結合手が水素で終端されているシリコン基板103を前記処理室101中に導入し、加熱機構を備えた試料台104に載置する。さらに試料の温度を400℃に設定する。

10     次に、同軸導波管105からラジアルラインスロットアンテナ106に周波数が2.45GHzのマイクロ波を1分間供給し、前記ラジアルラインスロットアンテナ106から誘電体板107を通して処理室101内に前記マイクロ波を導入し、前記処理室101内に高密度のKrプラズマを生成する。このようにしてKrガスで励起されたプラズマに前記シリコン基板103の表面を曝すことにより、その表面終端水素を  
15     除去する。

次に、前記処理室101の圧力を133Pa（1Torr）程度に維持し、前記シャワープレート102から分圧比96.5/3/0.5のKr/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>混合ガスを導入し、シリコン表面に3.5nmのシリコン酸窒化膜を形成する。所望の膜厚のシリコン酸窒化膜が形成されたところでマイクロ波パワーの導入を止めプラズマ励  
20     起を終了し、さらにKr/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>混合ガスをArガスに置換して酸窒化工程を終える。

以上の酸化膜形成に続いて、電極形成工程、保護膜形成工程、水素シタ処理工程などを施し、トランジスタやキャパシタを含む半導体集積回路装置を完成させる。

図8に示すように、発光分析により測定した原子状酸素O\*の発生密度はKr/O<sub>2</sub>  
25     /NH<sub>3</sub>ガスの混合比が97/3/0～95/3/2の範囲では実質的に変化しないが、それ以上NH<sub>3</sub>の比率を増大させると原子状酸素の発生量が減り、代わりに原子状水素の量が増加する。特にKr/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>ガスの混合比が96.5/3/0.5程度の場合にリーク電流が最も減少し、絶縁耐圧、電荷注入耐圧も向上する。

図9は、2次イオン質量分析器で測定した、本実施の形態による酸窒化膜内のシリ

コン、酸素、窒素の濃度分布を示す。ただし図9中、横軸は酸化膜の表面からの深さを示す。図9中、シリコン、酸素、窒素の分布が膜内でなだらかに変化しているように見えるが、これは酸化膜の膜厚が不均一なわけではなく、エッチング均一性が悪いことに起因する。

- 5 図9を参照するに、前記酸化膜中における窒素の濃度は、シリコン/シリコン酸化膜界面とシリコン酸化膜表面において高く、酸化膜中央部では減少するのがわかる。この酸化膜中に取り込まれた窒素の量はシリコンや酸素の比べて数割以下である。

- 図10は本実施形態による酸化膜のリーク電流の印加電界依存性を示す。ただし  
10 図10中、比較のためにマイクロ波プラズマによる酸化膜形成の前にKrプラズマへの暴露処理を行わなかった同一膜厚の酸化膜のリーク電流特性と、熱酸化により形成された酸化膜のリーク電流特性も示している。

- 図10を参照するに、Krプラズマ照射により終端水素除去を施してからKr/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>ガスを導入して酸化を行った本実施形態による酸化膜では、従来の手法  
15 で形成された酸化膜より、同一電界で比較したリーク電流の値が2～4桁も減少して、良好な低リーク特性が得られていることがわかる。

なお、先に説明した図6中には、このようにして形成された酸化膜のリーク電流特性と膜厚の関係が、■により示されている。

- 図6を再び参照するに、本実施の形態によりKr照射を行った後で形成された酸化  
20 化膜は、同様な工程で形成された酸化膜と同様なリーク電流特性を有し、特に膜厚が約1.6nmの場合においてもリーク電流の値が $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ に過ぎないことがわかる。

- 本実施形態による酸化膜では、その他、耐圧特性、ホットキャリア耐性などの電気的特性、信頼性的特性も、先の実施形態1の酸化膜以上に優れたものであった。またシリコン基板の面方位に対する依存も見られず、シリコンの(100)面のみならず、どの面方位のシリコン表面上にも、優れた特性のゲート絶縁膜を形成することができる。  
25

上述したように、表面終端水素を除去してからKr/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>高密度プラズマによりシリコン酸化工程を行うことで、400°Cという低温においても、あらゆる

面方位のシリコン表面上に、優れた特性および膜質のシリコン酸窒化膜を形成することができる。

- 本実施の形態においてこのような好ましい効果が得られるのは、終端水素除去により酸窒化膜中の水素含有量が減少していることだけでなく、酸窒化膜中に数割以下の窒素が含有されることにも起因しているものと考えられる。本実施形態の酸窒化膜ではKrの含有量は実施形態1の酸化膜に比べ約1/10以下であり、Krの代わりに窒素が多く含有されている。すなわち本実施の形態では、酸窒化膜中の酸窒化膜中の水素が少ないため、シリコン酸窒化膜中において弱い結合の割合が減少し、また窒素が含有されることにより、膜中やSi/SiO<sub>2</sub>界面でのストレスが緩和され、その結果膜中電荷や界面準位の密度が低減し、よって前記酸窒化膜の電気的特性が大幅に改善されていると考えられる。特に前記酸窒化膜中の水素濃度が、表面密度換算において $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以下、望ましくは $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度以下に減少していること、および膜中にシリコンあるいは酸素の数割以下濃度の窒素を含むことが、シリコン酸窒化膜の電気的特性、信頼性的特性の改善に寄与していると考えられる。
- 15     なお、本実施形態では、所望の膜厚のシリコン酸窒化膜が形成された時点でマイクロ波パワーの導入を止めプラズマ励起を終了し、さらにKr/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合ガスをArガスに置換して酸窒化工程を終えているが、このマイクロ波パワーを止める前に、圧力を133 Pa (1 Torr) 程度に保持したまま、前記シャワープレート102から分圧比98/2のKr/NH<sub>3</sub> 混合ガスを導入し、シリコン酸窒化膜の表面
- 20     に約0.7 nmのシリコン窒化膜を形成してから酸窒化工程を終了してもよい。この方法によればシリコン酸窒化膜の表面にシリコン窒化膜が形成され、より高誘電率な絶縁膜が形成できる。

(第5の実施形態)

- 25     次に、シャロートレンチアイソレーションを構成する素子分離側壁部の角部分や、凹凸を有する表面形状をもつシリコン表面に高品質なシリコン酸化膜を形成した、本発明の第5の実施の形態による半導体装置の形成方法を示す。

図11Aはシャロートレンチアイソレーションの概念図を示す。

図11Aを参照するに、図示のシャロートレンチアイソレーションはシリコン基板

1003表面にプラズマエッチングによりアイソレーショントレンチを形成し、形成されたトレンチをCVD法により形成されたシリコン酸化膜1002により充填し、さらに、前記シリコン酸化膜1002を例えばCMP法などにより平坦化することにより形成される。

- 5 本実施の形態では、CMP法による前記シリコン酸化膜1002の研磨工程の後、シリコン基板を800-900°Cの酸化性の雰囲気中に曝すことにより犠牲酸化を行い、犠牲酸化により形成されたシリコン酸化膜をフッ酸を含む薬液中でエッチングし、水素終端されたシリコン表面を得る。本実施形態では実施形態1と同様の手順で、Krプラズマにより表面終端水素を除去し、その後Kr/O<sub>2</sub>ガスを導入してシリコン酸化膜を約2.5nm形成する。

- 10 本実施の形態によれば、図11Cに示すように、シャロートレンチアイソレーションの角部においても、シリコン酸化膜は一樣な厚さで形成され、シリコン酸化膜の膜厚の減少が生じることはない。このKrプラズマを用いたプラズマ酸化法により形成されたシャロートレンチアイソレーション部分を含めた全体のシリコン酸化膜のQBD (Charge to Breakdown) 特性は、非常に良好で、注入電荷量10<sup>2</sup>C/cm<sup>2</sup>でもリーク電流上昇が起きず、デバイスの信頼性が大幅に改善される。

- 前記シリコン酸化膜を従来の熱酸化法によって形成した場合には、図11Bに示すように、シャロートレンチアイソレーションのテーパ角が大きくなるに従って、シャロートレンチアイソレーション角部での薄膜化が激しくなるが、本発明のプラズマ酸化によれば、テーパ角が大きくなっても、シャロートレンチアイソレーション角部でのシリコン酸化膜の薄膜化は起こらない。そこで本実施例ではシャロートレンチアイソレーション構造において、トレンチのテーパ角を直角に近づけることで素子分離領域の面積を減少でき、半導体素子のさらなる集積度向上が可能となる。従来の熱酸化などの技術では、図11Bに示したトレンチ角部での熱酸化膜の薄膜化に起因する制約により、素子分離部に約70度程度のテーパ角が用いられていたが、本発明によれば、90度の角度を使うことが可能である。

図12は、シリコン基板を約90度にエッチングした凹凸表面形状を持つシリコン基板に実施形態1の手順に従って3nmの厚さに形成したシリコン酸化膜の断面を

示す。

図12を参照するに、どの面上にも均一な膜厚のシリコン酸化膜が形成できていることが確認できる。

- 5      このようにして形成された酸化膜ではリーク電流や耐圧などの電気的特性は良好であり、従って本発明により縦型構造などの複数の面方位をもつシリコン立体的構造を持つ高密度な半導体集積化装置を実現することが可能となる。

#### (第6の実施形態)

- 次に、上述したプラズマを用いた低温での酸化膜および窒化膜、あるいは酸窒化膜  
10      の形成技術を使用した本発明の第6の実施の形態によるフラッシュメモリ素子について説明する。なお以下の説明では、フラッシュメモリ素子を一例として開示するが、本発明は同様の積層構造を有するEPROM、EEPROM等にも適用可能である。

図13は、本実施の形態によるフラッシュメモリ素子の概略断面構造図を示す。

- 図13を参照するに、前記フラッシュメモリ素子はシリコン基板1201上に形成  
15      されており、前記シリコン基板1201上に形成されたトンネル酸化膜1202と、前記トンネル酸化膜1202上に形成されたフローティングゲート電極となる第1の多結晶シリコンゲート電極1203と、前記多結晶シリコンゲート電極1203上に順次形成されたシリコン酸化膜1204およびシリコン窒化膜1205と、前記シリコン窒化膜1205上に形成されコントロールゲート電極を構成する第2の多結  
20      晶シリコンゲート電極1206とから構成されている。また図13中、ソース領域、ドレイン領域、コンタクトホール、配線パターンなどの図示は省略して記載している。前記シリコン酸化膜1202は第1の実施形態で説明したシリコン酸化膜形成方法により、また、シリコン酸化膜1204および窒化膜1205の積層構造は、実施形態3で説明したシリコン窒化膜の形成方法により形成する。

- 25      図14～図17は本実施形態のフラッシュメモリ素子の製造方法を段階的に説明するための概略断面図である。

図14を参照するに、シリコン基板1301上にはフィールド酸化膜1302によりフラッシュメモリセル領域A、高電圧用トランジスタ領域B及び低電圧用トランジスタ領域Cが画成されており、前記領域A～Cの各々において前記シリコン基板30

1の表面にシリコン酸化膜1303が形成されている。前記フィールド酸化膜1302は選択酸化法(LOCOS法)やシャロートレンチアイソレーション法などで形成すればよい。

本実施形態においては、表面終端水素除去、酸化膜及び窒化膜形成のためにKrを  
5 プラズマ励起ガスとして使用する。酸化膜、窒化膜形成装置は図1と同じである。

次に図15の工程において、メモリセル領域Aから前記シリコン酸化膜1303を除去し、希フッ酸洗浄によりシリコン表面を水素終端する。さらに先の実施の形態1と同様にして、トンネル酸化膜1304を形成する。

すなわち、先の実施形態1と同様に、前記真空容器(処理室)101内を真空中に排  
10 気し、前記処理室101中にシャワープレート102からArガスを導入する。次に前記ArガスをKrガスに切替え、処理室101中の圧力を1 Torr程度に設定する。

次に、前記シリコン酸化膜1303を除去しシリコン表面を希フッ酸処理した前記シリコン基板1301を、図1のシリコン基板103として前記処理室101内に導  
15 入し、加熱機構を備えた試料台104に載置する。さらに試料の温度を400℃に設定する。

さらに前記同軸導波管105からラジアルラインスロットアンテナ106に周波数が2.45 GHzのマイクロ波を1分間供給し、前記マイクロ波を前記ラジアルラインスロットアンテナ106から前記誘電体板107を通して前記処理室101内  
20 に導入する。前記シリコン基板1301の表面を、このようにして前記処理室101中に形成される高密度Krプラズマに曝露することにより、前記基板1301のシリコン表面から終端水素が除去される。

次に、次に前記シャワープレート102からKrガス、O<sub>2</sub>ガスを導入して前記領域Aに前記トンネル絶縁膜となるシリコン酸化膜1304を、3.5 nmの厚さに形  
25 成し、続いて第1の多結晶シリコン層1305を、前記シリコン酸化膜1304を覆うように堆積する。

次に、高電圧用及び低電圧用トランジスタ形成領域B、Cにおいて前記第1の多結晶シリコン層1305パターニングにより除去し、メモリセル領域Aのトンネル酸化膜1304上にのみ、第1の多結晶シリコンパターン1305を残す。



このエッチング後、洗浄を行い、多結晶シリコンパターン1305の表面は水素終端される。

次に図16の工程において、先の第3の実施形態と同様にして、下部酸化膜1306A及び上部窒化膜1306BのON構造を有する絶縁膜1306を、前記多結晶シリコンパターン1305の表面を覆うように形成する。

このON膜は、次のようにして形成する。

真空容器（処理室）101内を真空中に排気し、シャワープレート102から導入されていたArガスをKrガスに切替えて導入し、処理室内の圧力を133Pa（1 Torr）程度に設定する。次に、前記水素終端された多結晶シリコンパターン1305を有するシリコン基板1301を前記処理室101内に導入し、加熱機構を持つ試料台104に載置する。さらに試料の温度を400℃に設定する。

次に、同軸導波管105から周波数が2.45GHzのマイクロ波を前記ラジアルラインスロットアンテナ106に1分間ほど供給し、前記マイクロ波を前記ラジアルラインスロットアンテナ106から前記誘電体板107を介して前記処理室101内に導入し、高密度のKrプラズマを生成する。その結果、前記多結晶シリコンパターン1305の表面はKrガスに曝露され、表面終端水素が除去される。

次に前記処理室101内の圧力を133Pa（1 Torr）程度に維持したまま、前記シャワープレート102から前記処理室101内にKr/O<sub>2</sub>混合ガスを導入し、多結晶シリコン表面に3nmのシリコン酸化膜を形成する。

次に、マイクロ波の供給を一時停止した後、Krガス、O<sub>2</sub>ガスの導入を停止し、真空容器（処理室）101内を排気してから、シャワープレート102からKrガスおよびNH<sub>3</sub>ガスを導入する。前記処理室101内の圧力を13.3Pa（100m Torr）程度に設定し、再び2.45GHzのマイクロ波を前記処理室101内に前記ラジアルラインスロットアンテナ106から供給し、処理室内に高密度のプラズマを生成して、シリコン酸化膜表面に6nmのシリコン窒化膜を形成する。

このようにしてON膜を9nm形成したところ、得られたON膜の膜厚は一様で、多結晶シリコンの面方位に対する依存性も見られず、極めて均一な膜が得られるのがわかった。

このようにして前記ON膜を形成した後、図17の工程において高電圧用及び低電

圧用トランジスタ領域B、Cにから絶縁膜1306をパターニングにより除去し、次に高電圧用及び低電圧用トランジスタ領域B、C上に閾値電圧制御用のイオン注入を行う。さらに前記領域B、C上に形成された酸化膜1303を除去し、前記領域Bにはゲート酸化膜1307を5nmの厚さに形成し、その後、前記領域Cにゲート酸化膜1308を3nmの厚さに形成する。

その後、フィールド酸化膜1302を包含する全体構造上に第2の多結晶シリコン層1309及びシリサイド層1310を順次に形成し、さらに前記第2の多結晶シリコン層1309及びシリサイド層1310をパターニングして前記高電圧用トランジスタ領域Bおよび低電圧用トランジスタ領域Cにゲート電極1311Bおよび1311Cをそれぞれ形成する。さらに前記メモリセル領域Aに対応してゲート電極1311Aを形成する。

図17の工程の後、標準的な半導体工程に準拠して、ソース領域およびドレイン領域を形成し、層間絶縁膜およびコンタクトホール形成や配線パターンの形成などを行って素子を完成させる。

本発明では、これらの絶縁膜1306A、1306Bは、その膜厚を従来の酸化膜や窒化膜の約半分に減少させても良好な電気的特性を維持する。すなわち、これらのシリコン酸化膜1306A及びシリコン窒化膜1306Bは薄膜化しても良好な電気的特性を有し、緻密で高品質である。なお本発明では前記シリコン酸化膜1306A及びシリコン窒化膜1306Bは低温で形成されるのでゲート多結晶シリコンと酸化膜との界面でサーマルバジェット等が発生することなく、良好な界面が得られている。

本発明のフラッシュメモリ素子は、情報の書き込み及び消去動作が低電圧で行え、基板電流の発生を抑制することができ、トンネル絶縁膜の劣化が抑えられる。このため、本発明のフラッシュメモリ素子を二次元配列して形成された不揮発性半導体メモリ装置は、高い歩留りで製造でき、安定した特性を示す。

本発明によるフラッシュメモリ素子は前記絶縁膜1306A、1306Bが優れた膜質を有することに対応してリーク電流が小さく、またリーク電流を増やすことなく膜厚を減少させることができるため、書き込みあるいは消去動作が5V程度の動作電圧で可能になる。その結果、フラッシュメモリ素子のメモリ保持時間が従来よりも2

桁以上増大し、書き換え可能回数も約2桁以上増大する。

なお、絶縁膜1306の膜構成は上記ON構造に限ったものでなく、実施形態1と同様の酸化膜からなるO構造、実施形態2と同様の窒化膜からなるN構造、あるいは実施形態4と同様な酸窒化膜であってもよい。また、前記絶縁膜1306は、窒化膜  
5 および酸化膜からなるNO構造、酸化膜、窒化膜および酸化膜を順次積層したONO構造、窒化膜、酸化膜、窒化膜、酸化膜を順次積層したNONO構造などであってもよい。前記絶縁膜1306としていずれの構造を選ぶかは、周辺回路の高電圧トランジスタ及び低電圧トランジスタのゲート酸化膜との整合性や共用可能性などを考慮して、目的に応じて選択することができる。

10

#### (第7の実施形態)

図1の装置を用いた、Kr/O<sub>2</sub> マイクロ波励起高密度プラズマによるゲート酸化膜の形成、あるいはAr (またはKr) /NH<sub>3</sub> (またはN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) マイクロ波励起  
15 高密度プラズマによるゲート窒化膜の形成は、従来のような高温工程を用いることができない金属層が下地シリコン内に存在するシリコン・オン・シンシュレータ (金属基板SOI) ウエハ上の半導体集積回路装置の形成に適用可能である。特に、シリコンの膜厚が薄い完全空乏化動作を行うSOI構造において、本発明による終端水素除去の効果が顕著である。

図18は、金属基板SOI構造を有するMOSトランジスタの断面図を示す。

20 図18を参照するに、1701は、n<sup>+</sup>型あるいはp<sup>+</sup>型の低抵抗半導体層、1702は、NiSiなどのシリサイド層、1703は、Ta<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>Nなどの導電性窒化物層、1704はCu等の金属層、1705はTa<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>Nなどの導電性窒化物層、1706はn<sup>+</sup>型あるいはp<sup>+</sup>型の低抵抗半導体層、1707は、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の窒化物絶縁膜、1708はSiO<sub>2</sub>膜、1709は、SiO<sub>2</sub>層、BPSG層、もし  
25 くはそれらを組み合わせた絶縁膜層、1710はn<sup>+</sup>型ドレイン領域、1711は、n<sup>+</sup>型ソース領域、1712はp<sup>+</sup>型ドレイン領域、1713は、p<sup>+</sup>型ソース領域、1714、1715は<111>方向に配向したシリコン半導体層、1716は本発明の実施形態1の手順によりKrプラズマ照射で表面終端水素が除去された後Kr/O<sub>2</sub> マイクロ波励起高密度プラズマで形成されたSiO<sub>2</sub>膜、1717および171

8は、それぞれTa, Ti, TaN/Ta, TiN/Ti等で形成されるnMOSトランジスタおよびpMOSトランジスタのゲート電極、1719はnMOSトランジスタのソース電極、1720はnMOSトランジスタ及びpMOSトランジスタのドレイン電極である。1721はpMOSトランジスタのソース電極である。1722は基板表面電極である。

このようなTaNやTiNで保護された、Cu層を含む基板では、Cuの拡散を押さえるために、熱処理温度は、約700°C以下でなければならない。n<sup>+</sup>型あるいはp<sup>+</sup>型のソースあるいはドレイン領域は、As<sup>+</sup>、AsF<sub>2</sub><sup>+</sup>あるいはBF<sub>2</sub><sup>+</sup>のイオン注入後、550°Cの熱処理で形成する。

図18のデバイス構造を有する半導体装置において、ゲート絶縁膜に熱酸化膜を用いた場合と、Krプラズマ照射で表面終端水素が除去された後でKr/O<sub>2</sub>マイクロ波励起高密度プラズマ処理で形成されたゲート絶縁膜を用いた場合でトランジスタのサブスレッショールド特性の比較を行うと、ゲート絶縁膜を熱酸化により形成した場合にはサブスレッショールド特性にはキンクやリークが観察されるが、本発明によりゲート絶縁膜を形成した場合にはサブスレッショールド特性は極めて良好である。

また、メサ型素子分離構造をもちいると、メサ素子分離構造の側壁部にはシリコン平面部とは別の面方位のシリコン表面が現れるが、Krを用いたプラズマ酸化によりゲート絶縁膜を形成することで、メサ素子分離側壁部の酸化も平面部と同様にほぼ均一に行うことができ、良好な電気的特性、高い信頼性を得ることができる。

また、第2の実施形態の手順により、Ar/NH<sub>3</sub>を用いて形成したシリコン窒化膜をゲート絶縁膜に使用した場合にも、非常に良好な電気的特性、高い信頼性を持った金属基板SOI集積回路装置を作成することができる。

本実施形態においても、シリコン窒化膜の厚さを3nm(シリコン酸化膜厚誘電率換算1.5nm)としても良好な電気的特性を得ることができ、3nmのシリコン酸化膜を使用したときよりもトランジスタの駆動能力を約2倍上げることができた。

#### (第8の実施形態)

図19は、液晶表示素子や有機エレクトロルミネッセンス素子などが形成されるガラス基板やプラスチック基板などの大型長方形基板上に形成された多結晶シリコン

やアモルファスシリコン層に対して酸化処理、窒化処理、あるいは酸窒化処理を行うための、本発明第8の実施形態による製造装置の一例を示す概念図を示す。

図19を参照するに、真空容器(処理室)1807内を減圧状態にし、次に前記処理室1807内に設けられたシャワープレート1801からKr/O<sub>2</sub>混合ガスを導入し、さらに前記処理室1807内をネジ溝ポンプ1802によって排気することにより、前記処理室1807内の圧力を133Pa(1Torr)に設定する。さらにガラス基板1803を、加熱機構を持つ試料台1804に置き、ガラス基板の温度を300°Cに設定する。

前記処理室1807には多数の方形導波管1805が設けられており、次に前記多数の方形導波管1805の各々のスリット部から、誘電体板1806を通して前記処理室内1807内にマイクロ波を導入し、前記処理室1807内に高密度のプラズマを生成する。その際、前記処理室1807中に設けられたシャワープレート1801は導波管から放射されたマイクロ波を、左右に表面波として伝搬させる導波路の役割をも果たす。

図20は、図19の装置を使用して本発明のゲート酸化膜またはゲート窒化膜を作成し、液晶表示素子、有機EL発光素子等の駆動、あるいは処理回路用の多結晶シリコン薄膜トランジスタ(TFT)を形成した例を示す。

まず、シリコン酸化膜を形成し使用した例を述べる。

図20を参照するに、1901はガラス基板、1902はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜、1903は(111)面に主に配向した多結晶シリコンnMOSのチャネル層、1905、1906はそれぞれ多結晶シリコンのnMOSのソース領域、ドレイン領域、1904は(111)面に主に配向した多結晶シリコンpMOSのチャネル層、1907、1908はそれぞれ多結晶シリコンpMOSのソース領域、ドレイン領域である。1910は多結晶シリコンnMOSのゲート電極、1911は多結晶シリコンpMOSのゲート電極、1912はSiO<sub>2</sub>、BSG、BPSG等の絶縁膜、1913、1914は多結晶シリコンnMOSのソース電極(同時に多結晶シリコンp-MOSのドレイン電極)、1915は多結晶シリコンp-MOSのソース電極である。

絶縁膜上に形成される多結晶シリコンは絶縁膜に対して垂直方向に(111)面方位を向くときが安定であり、かつ緻密で結晶性が良く高品質なものとなる。本実施形

態では、1909は図19の装置を使用して実施形態1と同様の手順で作成した厚さ0.2 $\mu$ mの本発明のシリコン酸化膜層であり、(111)面を向いた多結晶シリコン上に400°Cで厚さ3nmで形成している。

本実施形態によれば、トランジスタ間の素子分離領域の鋭い角部においても酸化膜は薄くならず、平坦部、エッジ部ともに均一な膜厚のシリコン酸化膜が多結晶シリコン上に形成されるのが確認された。ソース、ドレイン領域を形成するためのイオン注入はゲート酸化膜を通さずに行い、400°Cで電氣的活性化して形成した。この結果、全工程を400°C以下の温度で実行でき、ガラス基板上にトランジスタを形成できた。このトランジスタの移動度は、電子で約300cm<sup>2</sup>/Vsec以上、正孔で約150cm<sup>2</sup>/Vsec以上、ソース、ドレイン耐圧及びゲート耐圧は12V以上あった。チャネル長1.5-2.0nm程度のトランジスタでは、100MHzを越える高速動作が可能となった。シリコン酸化膜のリーク特性、多結晶シリコン/酸化膜の界面準位特性も良好であった。

本実施形態のトランジスタを使用することで液晶表示素子、有機EL発光素子は大画面、低価格、高速動作、高信頼性を持つことができる。

本実施形態は本発明のゲート酸化膜またはゲート窒化膜を多結晶シリコンに適応した実施形態であるが、液晶表示素子等に使用されるアモルファスシリコン薄膜トランジスタ(TFT)、特にスタガー型の薄膜トランジスタ(TFT)のゲート酸化膜またはゲート窒化膜にも同様に適用できる。

20

#### (第9の実施形態)

次に、金属層を有するSOI素子、多結晶シリコン素子、アモルファスシリコン素子を積層した3次元積層LSIの実施形態を説明する。

図21は本発明の3次元LSIの断面構造の概念図である。

図21において、2001は第1のSOI及び配線層、2002は第2のSOI及び配線層、2003は第1の多結晶シリコン素子及び配線層、2004は第2の多結晶シリコン素子及び配線層、2005はアモルファス半導体素子及び機能材料素子及び配線層である。

前記第1のSOI及び配線層2001、および前記第2のSOI及び配線層200

2には、実施形態7で説明したSOIトランジスタを用いてデジタル演算処理部、高精度高速アナログ部、シンクロナスDRAM部、電源部、インターフェース回路部などが作成される。

5 前記第1の多結晶シリコン素子及び配線層2003には、先の実施形態6、8で説明した多結晶シリコントランジスタ、フラッシュメモリなどを用いて並列デジタル演算部、機能ブロック間リピータ部、記憶素子部などが作成される。

一方前記第2の多結晶シリコン素子及び配線層2004には前記実施形態8で説明した多結晶シリコントランジスタを用いてアンプ、AD変換器などの並列アナログ演算部が作成される。アモルファス半導体素子及び機能材料素子及び配線層2005  
10 には光センサ、音センサ、触覚センサ、電波送信受信部などが作成される。

前記アモルファス半導体素子及び機能材料素子及び配線層2005内に設けられた光センサ、音センサ、触覚センサ、電波送信受信部の信号は、前記第2の多結晶シリコン素子及び配線層2004に設けられた多結晶シリコントランジスタを用いたアンプ、AD変換などの並列アナログ演算部で処理され、さらに前記第1の多結晶シリコン素子及び配線層2003あるいは前記第2の多結晶シリコン素子及び配線層  
15 2004に設けられた多結晶シリコントランジスタ、フラッシュメモリを用いた並列デジタル演算部、記憶素子部にその処理が引き継がれ、さらに前記第1のSOI及び配線層2001あるいは前記第2のSOI及び配線層2002に設けられたSOIトランジスタを用いたデジタル演算処理部、高精度高速アナログ部、シンクロナスD  
20 RAMで処理される。

また、前記第1の多結晶シリコン素子及び配線層2003に設けられた機能ブロック間リピータ部は、複数設けても大きなチップ面積を占有することなくLSI全体の信号同期を調整することができる。

こうした3次元LSIが作成可能になったのは、上記の実施形態に詳細に説明した  
25 本発明の技術によることは明らかである。

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨内において様々な変形・変更が可能である。

### 産業上の利用可能性

- 本発明によれば、シリコン表面の平坦性を悪化させることなく、真空を破らない連続的な工程で、400℃程度以下の低温でも完全に表面終端水素を除去することが可能になり、従来の熱酸化工程やマイクロ波プラズマ工程で成膜したシリコン酸化膜より優れた特性、信頼性を有するシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜
- 5    を約500℃程度以下の低温であらゆる面方位のシリコンに形成でき、信頼性の高い、高性能な微細トランジスタ集積回路を実現できるようになった。

- また、本発明によれば、シャロートレンチアイソレーションなどの素子分離側壁部の角部分や凹凸のある表面形状をもつシリコン表面にもリーク電流や耐圧などの特性が良好な薄い高品質なシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜を形成
- 10    することが可能となり、素子分離幅を狭くした高密度な素子集積化、立体的構造を持つ高密度な素子集積化が可能となった。

さらに、本発明のゲート絶縁膜を使用することで、書き換え回数が圧倒的に増加可能なフラッシュメモリ素子などを実現することができた。

- さらに、本発明によれば、絶縁膜上に形成される主として(111)面に配向する多結晶シリコンにも高品質なシリコンゲート酸化膜、シリコンゲート窒化膜を形成することが可能となり、高駆動能力を有する多結晶シリコントランジスタを使用した表示装置、さらにはトランジスタ、機能素子を複数積層した3次元集積回路素子を実現
- 15    することができるようになり、その技術的波及効果は大きい。



## 請求の範囲

1. シリコン表面に形成されたシリコン化合物層を含む半導体装置であって、  
前記シリコン化合物層は、少なくとも所定の不活性ガスを含み、水素含有量が面密度換算で  $10^{11}/\text{cm}^2$  以下であることを特徴とする半導体装置。  
5
2. 前記不活性ガスは、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe) のうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置。
3. シリコン表面上に第1のシリコン化合物層を介して形成された多結晶シリコン膜を有するトランジスタと、多結晶シリコン表面上に形成された第2のシリコン化合物層を含むキャパシタとを、共通基板上に備えた半導体メモリ装置であって、  
10 前記第1および第2のシリコン化合物層の各々は少なくとも所定の不活性ガスを含み、水素含有量が面密度換算で  $10^{11}/\text{cm}^2$  以下であることを特徴とする半導体装置。
4. 基板上に形成された多結晶シリコン層又はアモルファスシリコン層を活性層とする半導体装置であって、  
15 前記シリコン層の表面には、少なくとも所定の不活性ガスを含み、水素含有量が面密度換算で  $10^{11}/\text{cm}^2$  以下のシリコン化合物層が形成され、  
前記半導体装置は、前記基板上に形成された表示素子を駆動することを特徴とする半導体装置。
5. シリコン表面上への半導体装置の製造方法であって、  
20 前記シリコン表面を第1の不活性ガスによる第1のプラズマに曝して、前記シリコン表面上の少なくとも一部にあらかじめ存在している水素を除去する工程と、  
第2の不活性ガスと一種類ないしは複数種類の気体分子の混合ガスによる第2のプラズマを形成し、前記第2のプラズマの下で前記シリコン表面に前記気体分子を構成する元素の少なくとも一部を含むシリコン化合物層を形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。  
25
6. 前記水素除去工程に先立って、前記シリコン表面を、水素を含む媒体で処理する工程を含むことを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。
7. 前記媒体は、水素添加水であることを特徴とする請求項6記載の半導体装置

の製造方法。

8. 前記媒体は、希フッ酸であることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。

9. 前記シリコン表面は、単結晶シリコン表面であることを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

10. 前記シリコン表面は、(100)面よりなることを特徴とする請求項9記載の半導体装置の製造方法。

11. 前記シリコン表面は、(111)面よりなることを特徴とする請求項9記載の半導体装置の製造方法。

12. 前記シリコン表面は、複数の異なった結晶面を有することを特徴とする請求項9記載の半導体装置の製造方法。

13. 前記複数の異なった結晶面は、素子分離溝を画成することを特徴とする請求項12記載の半導体装置の製造方法。

14. 前記シリコン表面は、多結晶シリコン表面であることを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

15. 前記シリコン表面は、アモルファスシリコン表面であることを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

16. 前記第1の不活性ガス及び前記第2の不活性ガスは、いずれもアルゴン(Ar)ガス、クリプトン(Kr)ガスおよびキセノン(Xe)ガスよりなる群より選択される少なくとも1種のガスであることを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

17. 前記第1の不活性ガスと前記第2の不活性ガスとは同一であることを特徴とする請求項16記載の半導体装置の製造方法。

18. 前記第2の不活性ガスはクリプトン(Kr)ガスよりなり、前記気体分子は酸素(O<sub>2</sub>)分子よりなり、前記シリコン化合物層としてシリコン酸化膜が形成されることを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

19. 前記第2の不活性ガスはアルゴン(Ar)ガス、又はクリプトン(Kr)ガス、又はアルゴンとクリプトンの混合ガスであり、前記気体分子はアンモニア(NH<sub>3</sub>)分子、または窒素(N<sub>2</sub>)分子と水素(H<sub>2</sub>)分子とよりなり、前記シリコン化

化合物層としてシリコン窒化膜が形成されることを特徴とする請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

20. 前記第 2 の不活性ガスはアルゴン (Ar) ガス、又はクリプトン (Kr) ガス、又はアルゴンとクリプトンの混合ガスであり、前記気体分子は酸素 (O<sub>2</sub>) 分子とアンモニア (NH<sub>3</sub>) 分子、または酸素 (O<sub>2</sub>) 分子と窒素 (N<sub>2</sub>) 分子と水素 (H<sub>2</sub>) 分子とよりなり、前記シリコン化合物層としてシリコン酸窒化膜が形成されることを特徴とする請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

21. 前記第 1 のプラズマおよび前記第 2 のプラズマは、マイクロ波により励起されることを特徴とする請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

10 22. シリコン表面上に第 1 の絶縁膜を介して形成された多結晶シリコン膜を有するトランジスタと、多結晶シリコン表面上に形成された第 2 の絶縁膜を含むキャパシタとを共通基板上に備えた半導体メモリ装置の製造方法であって、

前記シリコン表面を第 1 の不活性ガスによる第 1 のプラズマに曝して前記シリコン表面の少なくとも一部に予め存在する水素を除去する工程と、

15 第 2 の不活性ガスと一種類ないしは複数種類の気体分子の混合ガスによる第 2 のプラズマを形成し、前記第 2 のプラズマの下で、前記シリコン表面に前記気体分子を構成する元素の少なくとも一部を含むシリコン化合物層を、前記第 1 の絶縁膜として形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

20 23. さらに、前記多結晶シリコン表面を第 3 の不活性ガスによる第 3 のプラズマに曝して前記シリコン表面の少なくとも一部に予め存在する水素を除去する工程と、

第 4 の不活性ガスと一種類ないしは複数種類の気体分子の混合ガスによる第 4 のプラズマを形成し、前記第 4 のプラズマの下で、前記多結晶シリコン表面に前記気体分子を構成する元素の少なくとも一部を含むシリコン化合物層を、前記第 2 の絶縁膜として形成する工程とを含むことを特徴とする請求項 22 記載の半導体装置の製造方法。

25 24. 前記第 1 および第 3 の不活性ガスは、Ar, Kr および Xe よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種のガスよりなることを特徴とする請求項 23 記載の半導体装置の製造方法。

25. 前記第2および第4の不活性ガスはKrよりなり、前記第1および第2の絶縁膜はシリコン酸化膜よりなることを特徴とする請求項23記載の半導体装置の製造方法。

26. 前記第2および第4の不活性ガスはArまたはKrよりなり、前記第1および第2の絶縁膜は窒化膜または酸窒化膜よりなることを特徴とする請求項23記載の半導体装置の製造方法。

27. 前記第1および第2のプラズマは、マイクロ波により励起されることを特徴とする請求項22～26のうち、いずれか一項記載の半導体装置の製造方法。

28. 基板上への多結晶シリコン層又はアモルファスシリコン層を活性層とする半導体装置の製造方法であって、

前記基板上に、多結晶シリコン層またはアモルファスシリコン層よりなるシリコン層を形成する工程と、

前記シリコン層表面を第1の不活性ガスによるプラズマに曝して、前記シリコン層表面の少なくとも一部に存在する水素を除去する工程と、

第2の不活性ガスと一種類ないしは複数種類の気体分子の混合ガスによるプラズマを発生させて、前記シリコン層表面に前記気体分子を構成する元素の少なくとも一部を含むシリコン化合物層を形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

29. 前記第1の不活性ガスは、Ar、KrおよびXeよりなる群より選ばれる少なくとも1種のガスよりなることを特徴とする請求項28記載の半導体装置の製造方法。

30. 前記第2の不活性ガスはKrよりなり、前記シリコン化合物層はシリコン酸化膜よりなることを特徴とする請求項28記載の半導体装置の製造方法。

31. 前記第2の不活性ガスはArまたはKrよりなり、前記シリコン化合物層は窒化膜または酸窒化膜よりなることを特徴とする請求項28記載の半導体装置の製造方法。

32. 前記第1および第2のプラズマは、マイクロ波により励起されることを特徴とする請求項28記載の半導体装置の製造方法。

FIG. 1

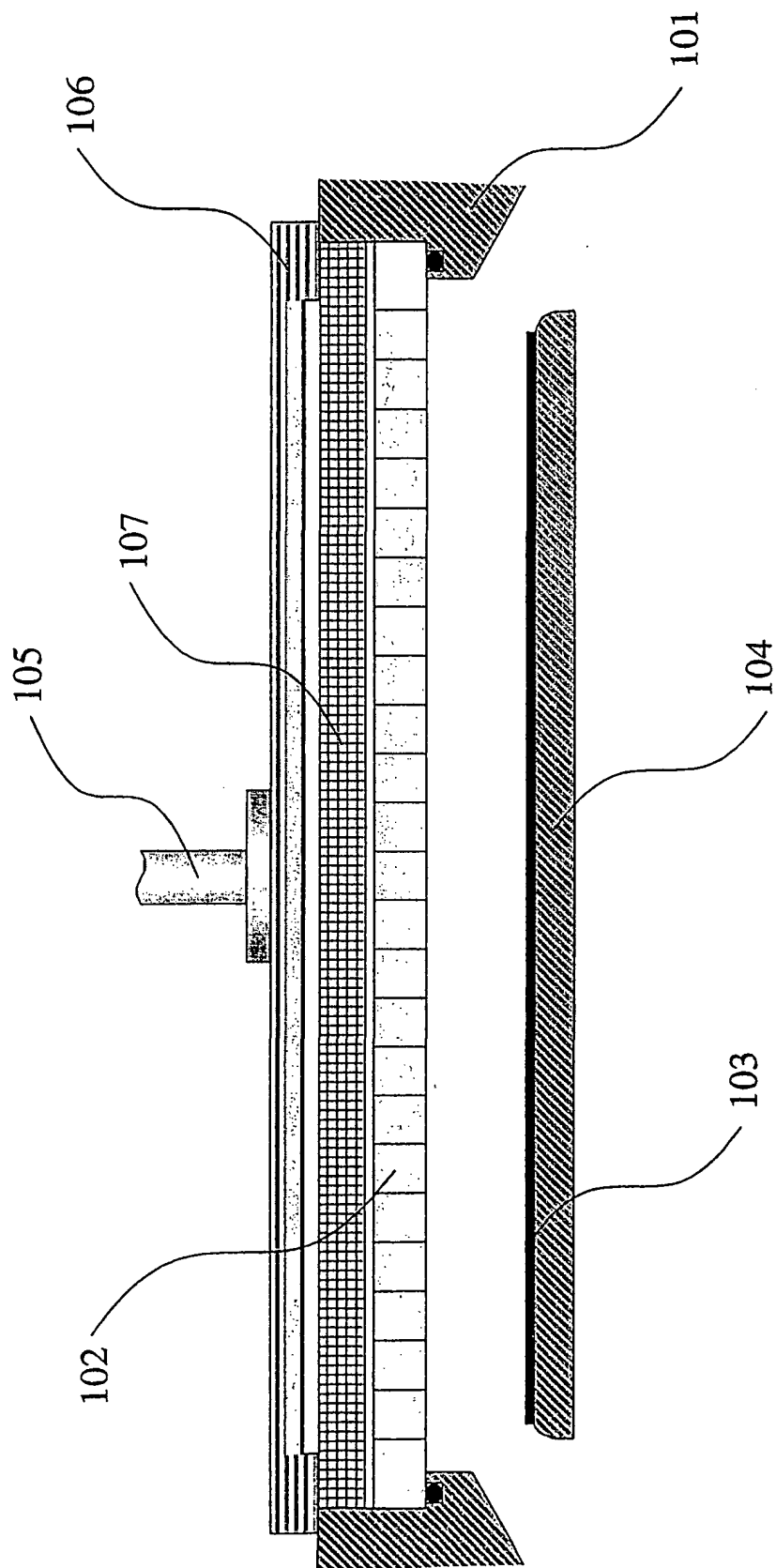


FIG. 2

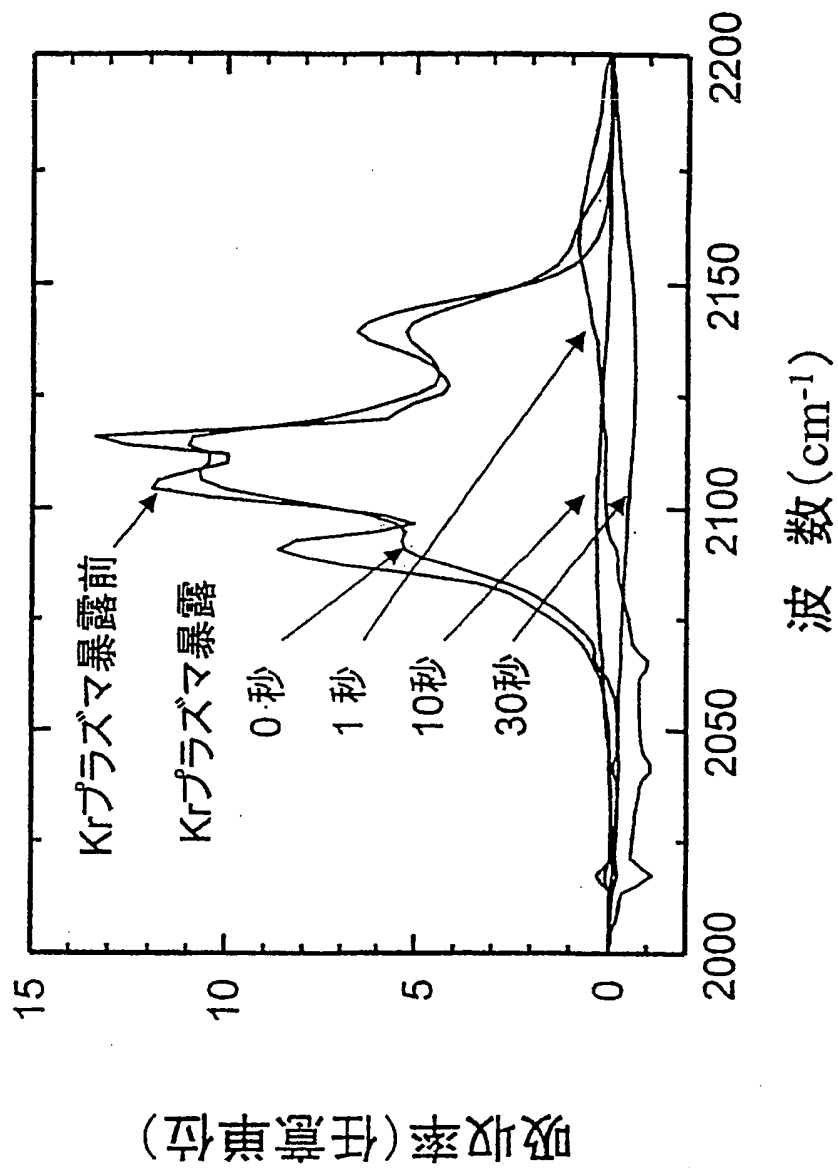


FIG. 3

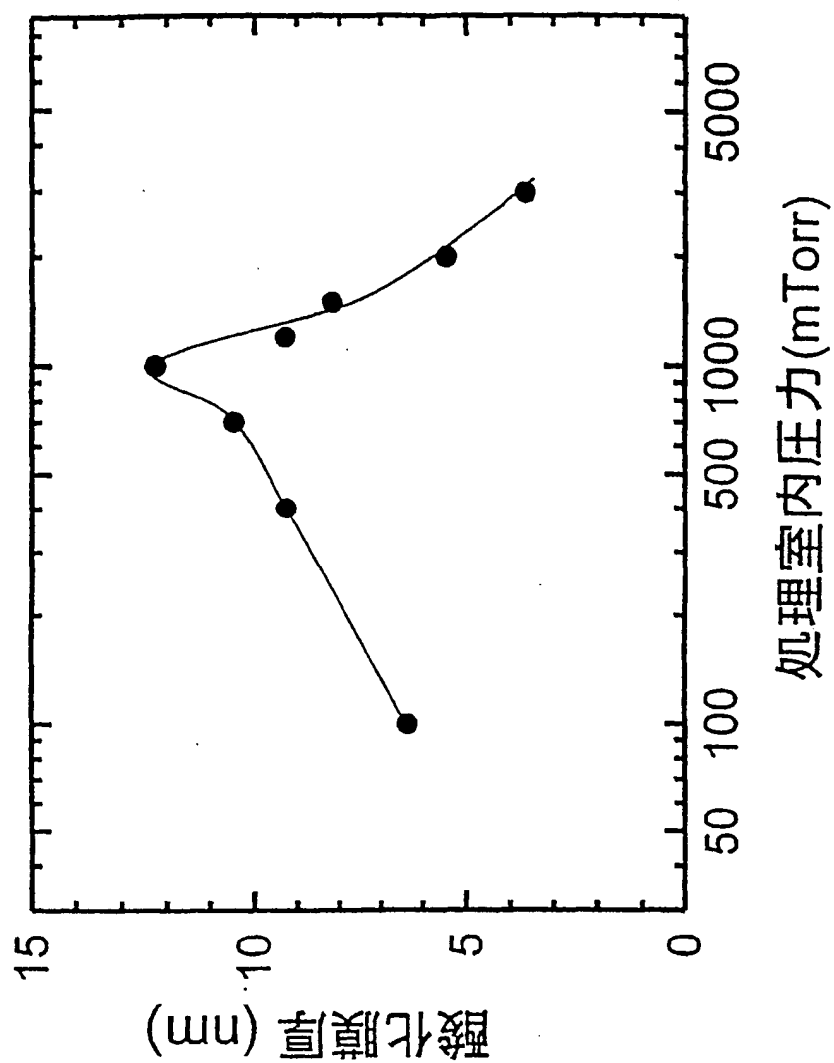


FIG. 4

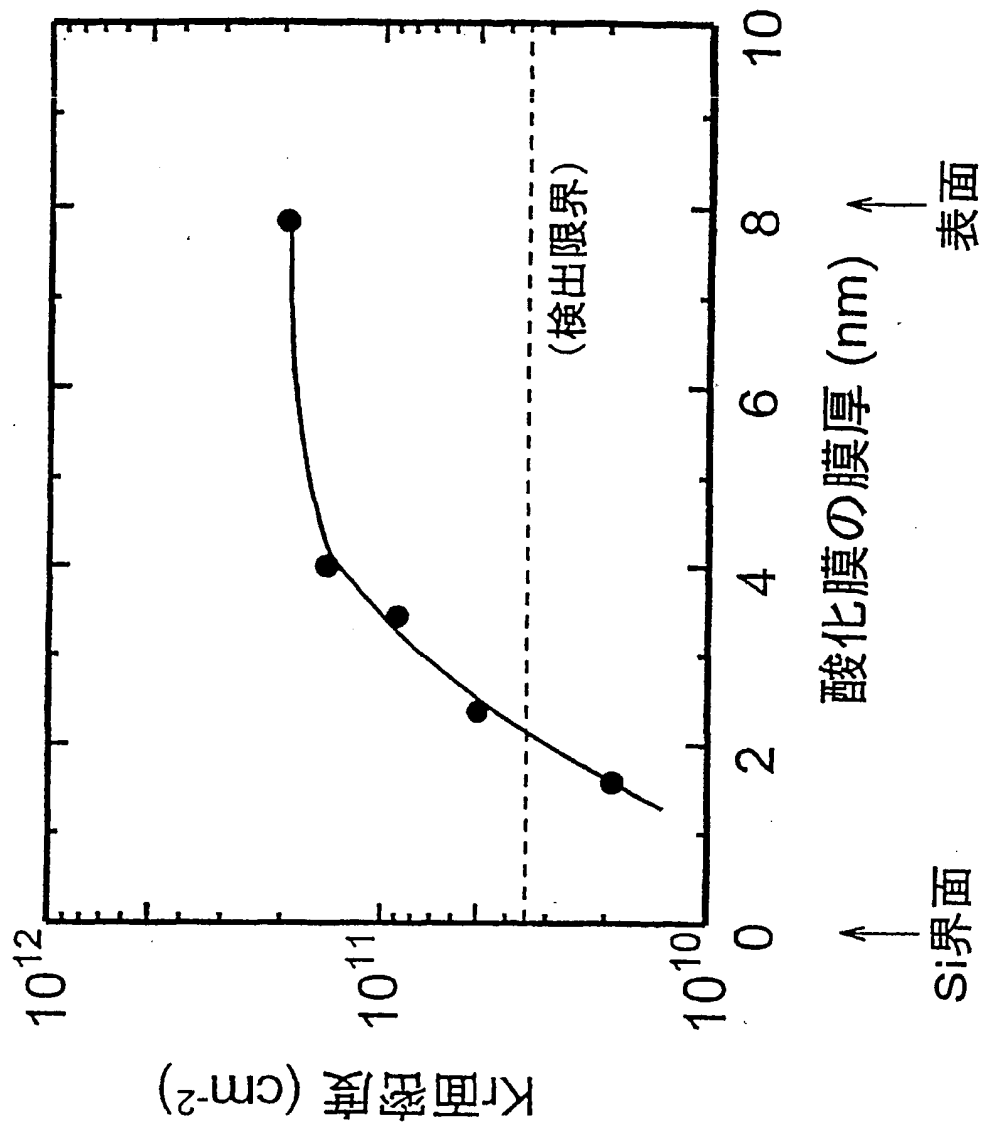




FIG. 5

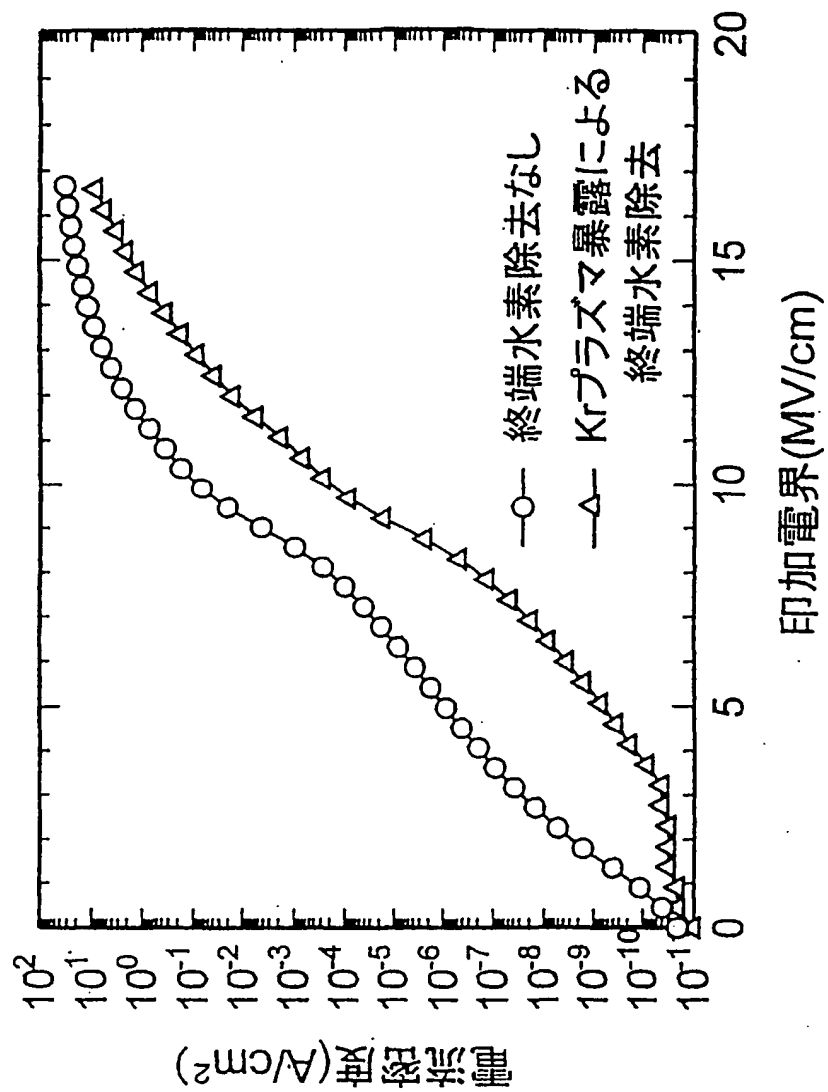


FIG. 6

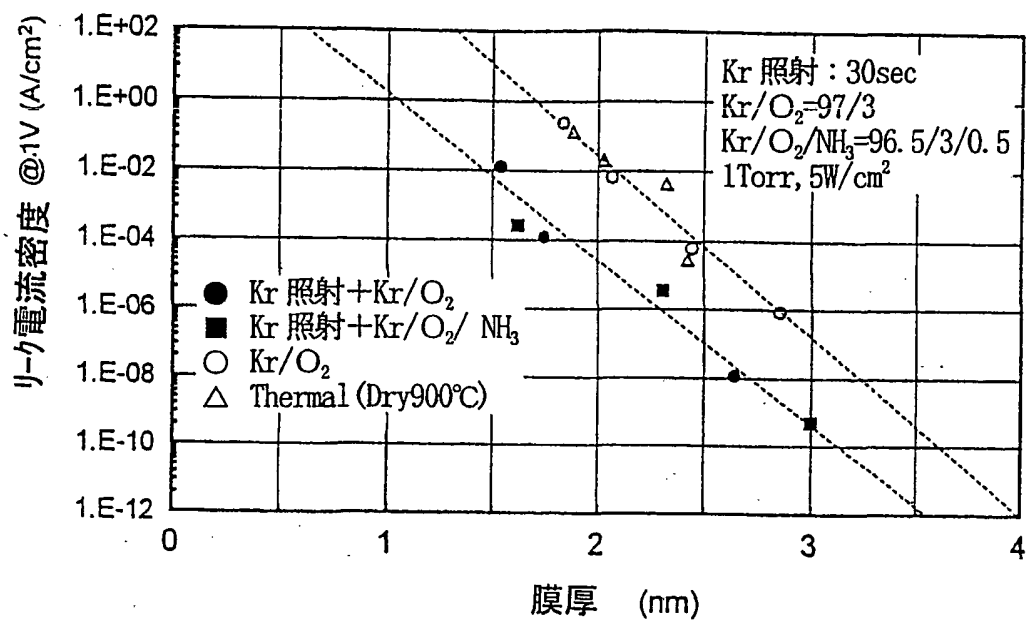


FIG. 7

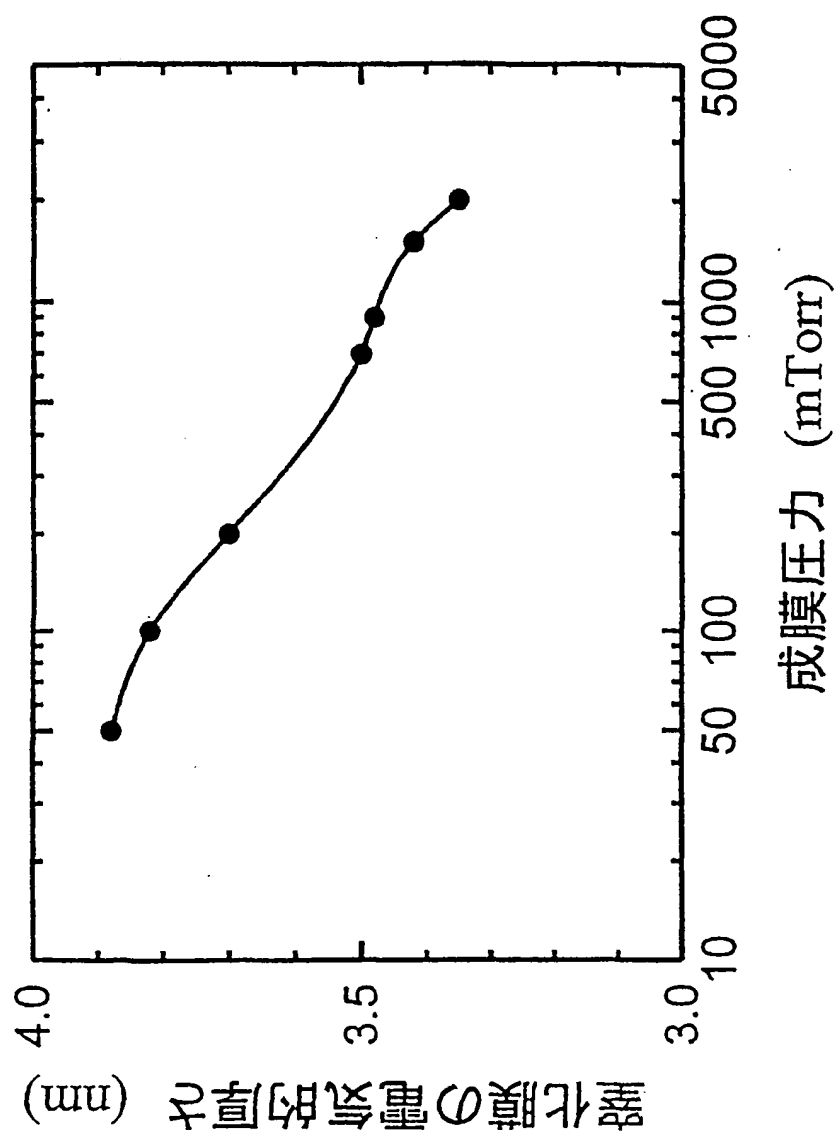


FIG. 8

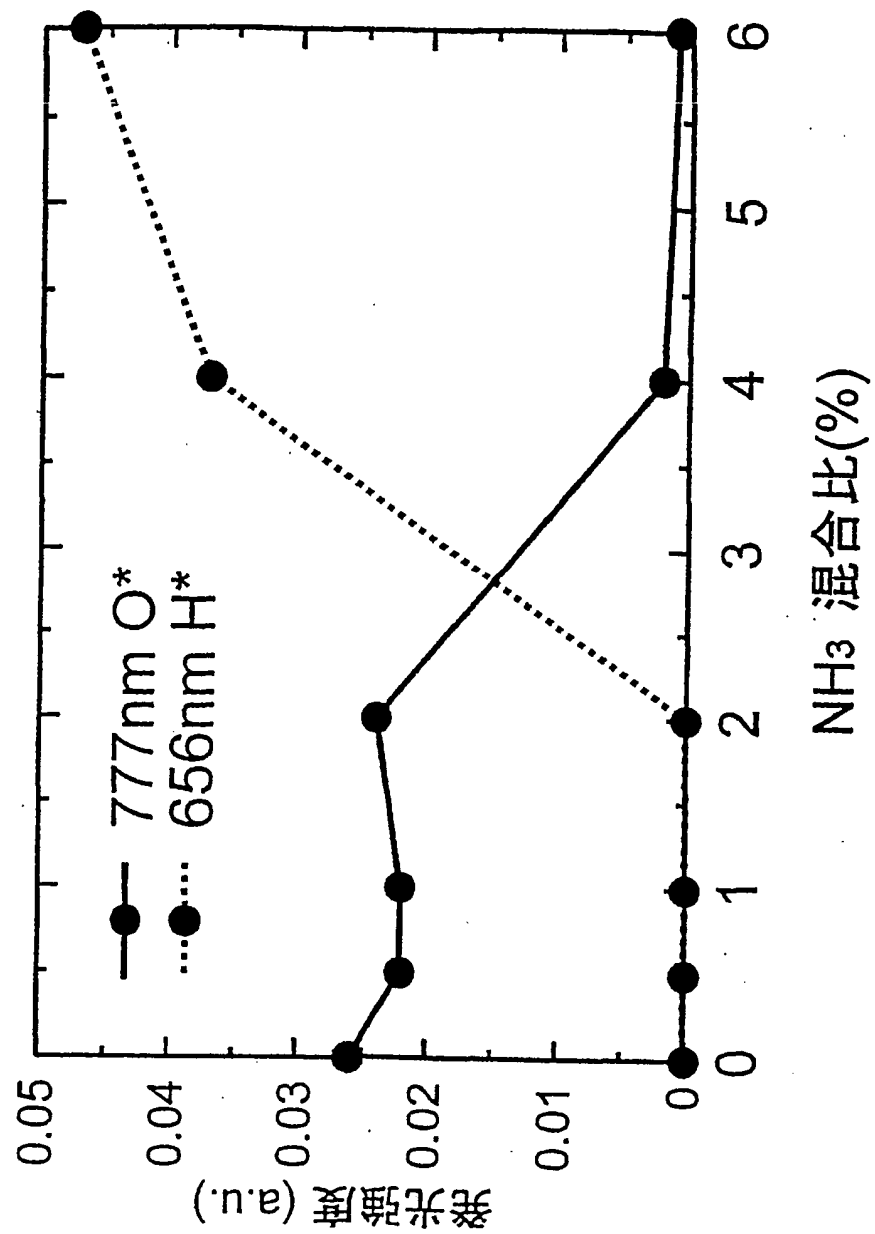


FIG. 9

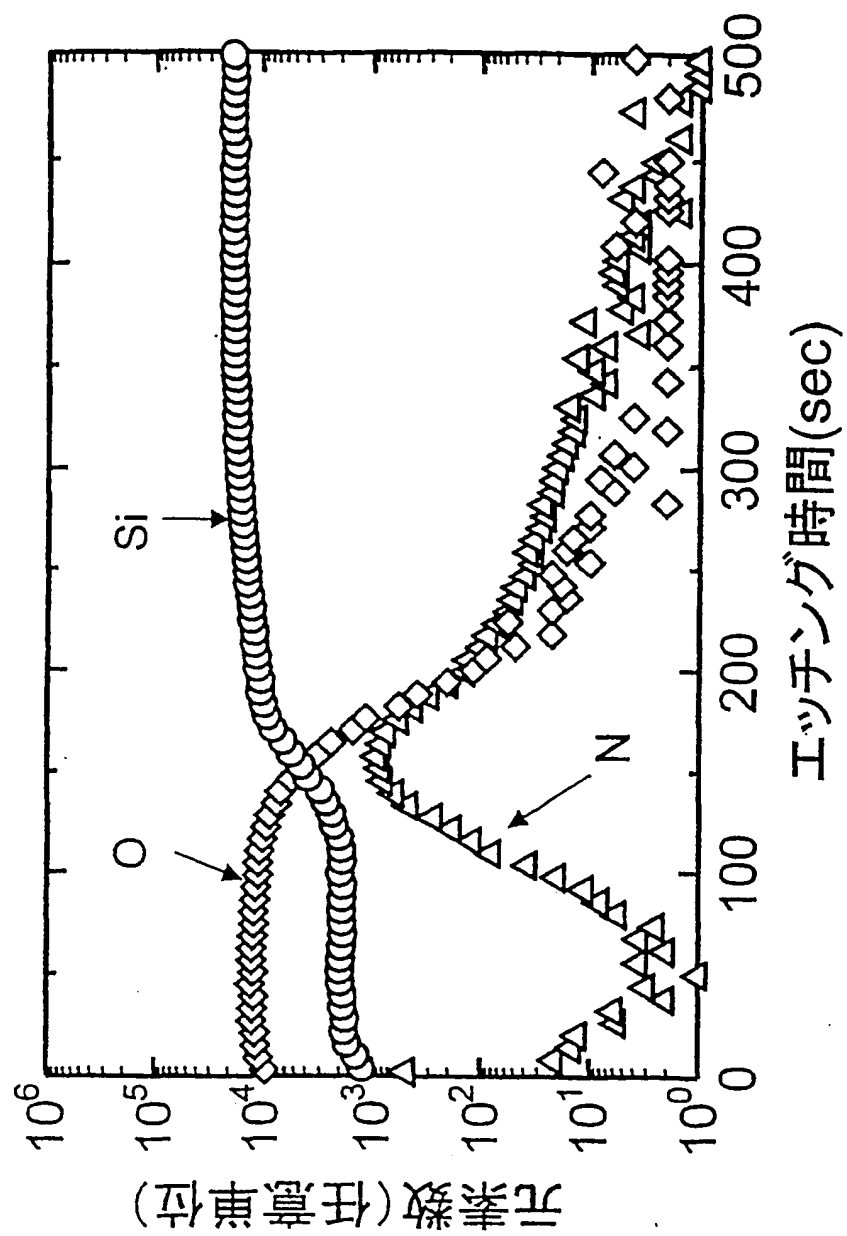
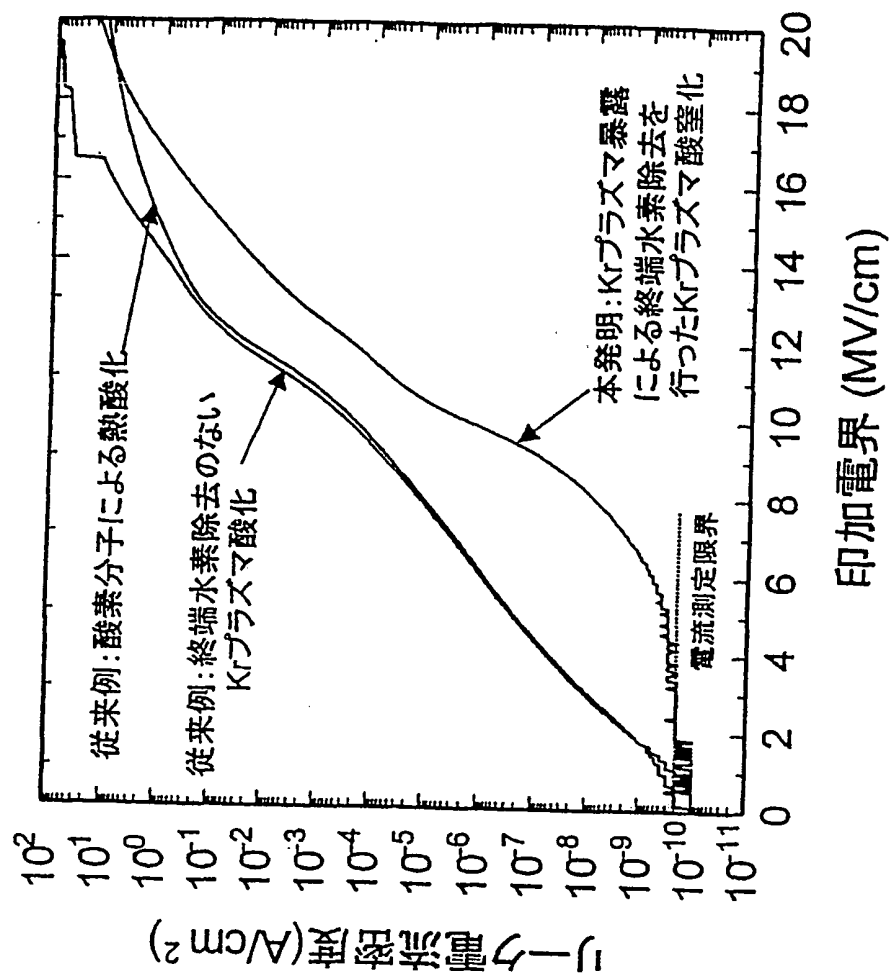


FIG. 10



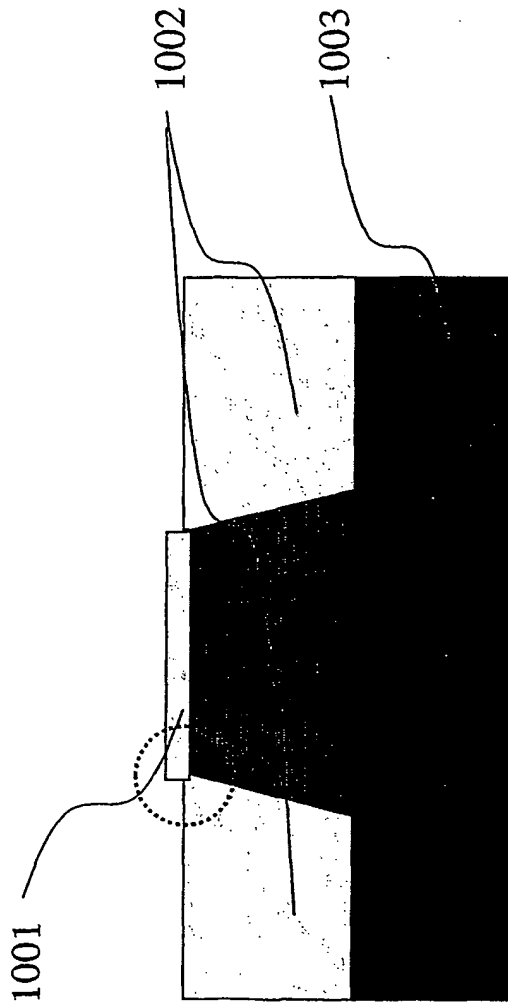


FIG. 11A

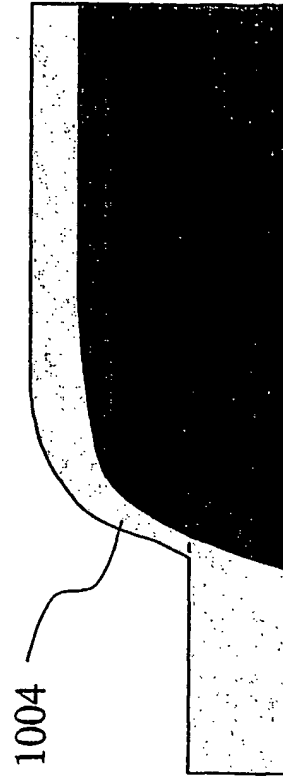


FIG. 11B

従来例



FIG. 11C

本発明

FIG. 12

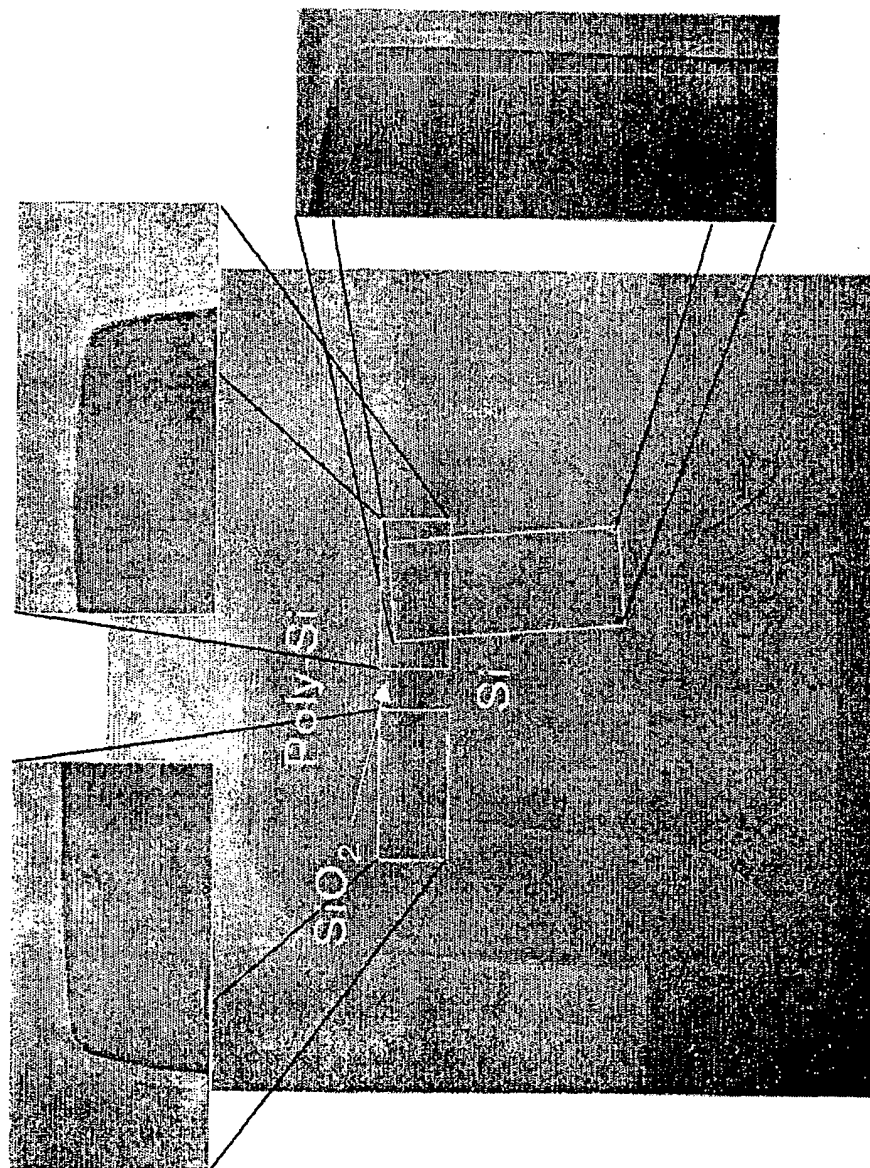




FIG. 13

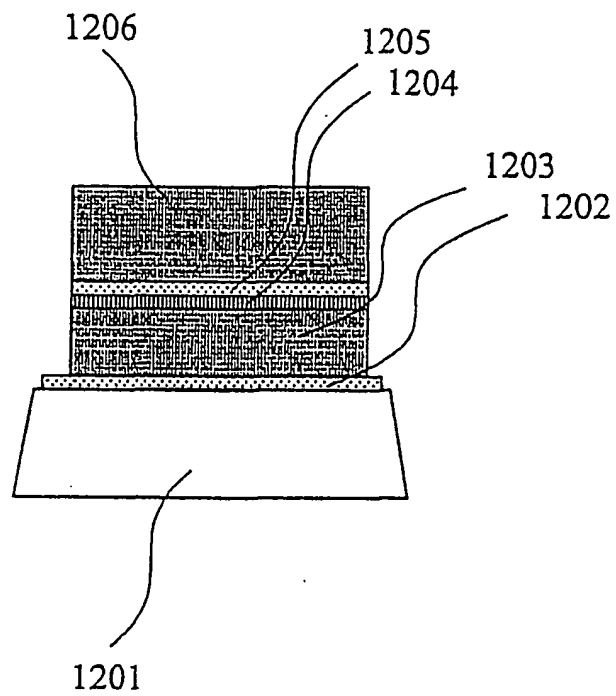


FIG. 14

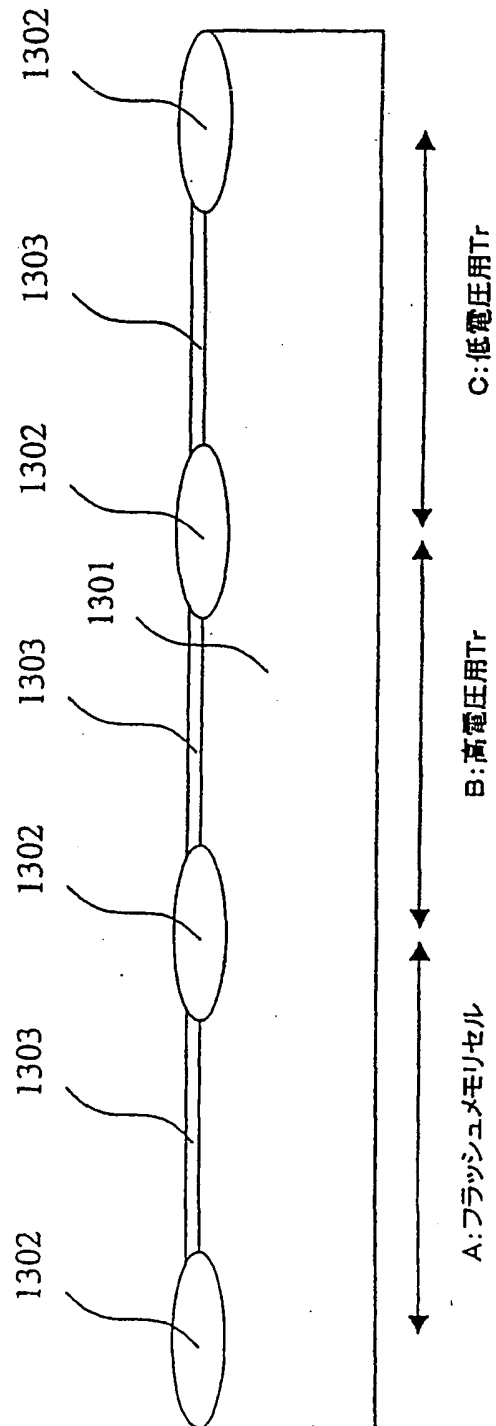


FIG. 15

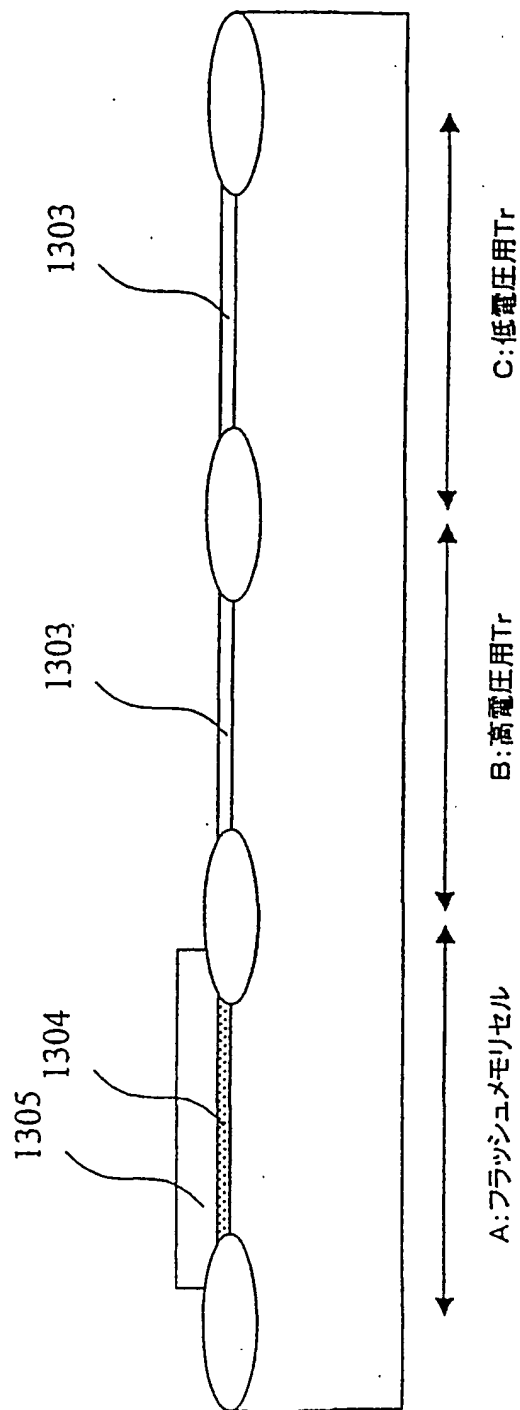




FIG. 17

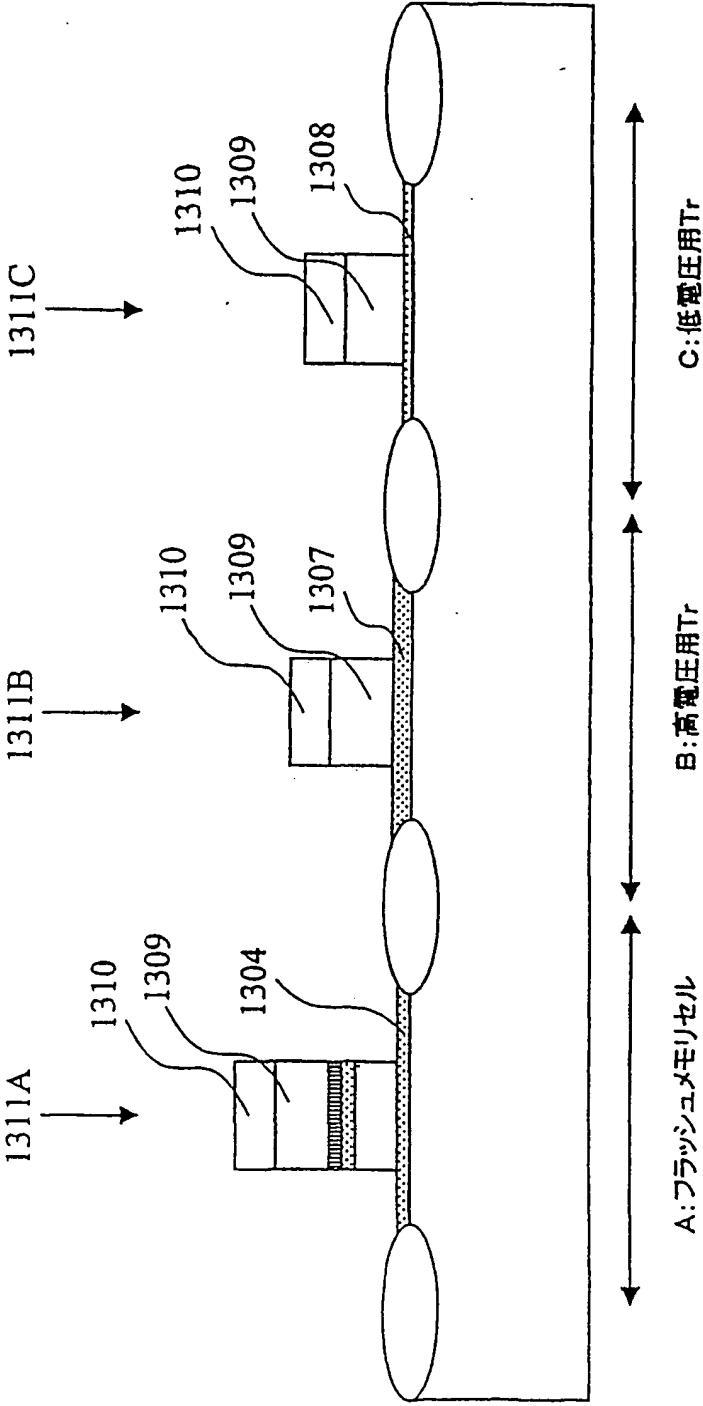


FIG. 18

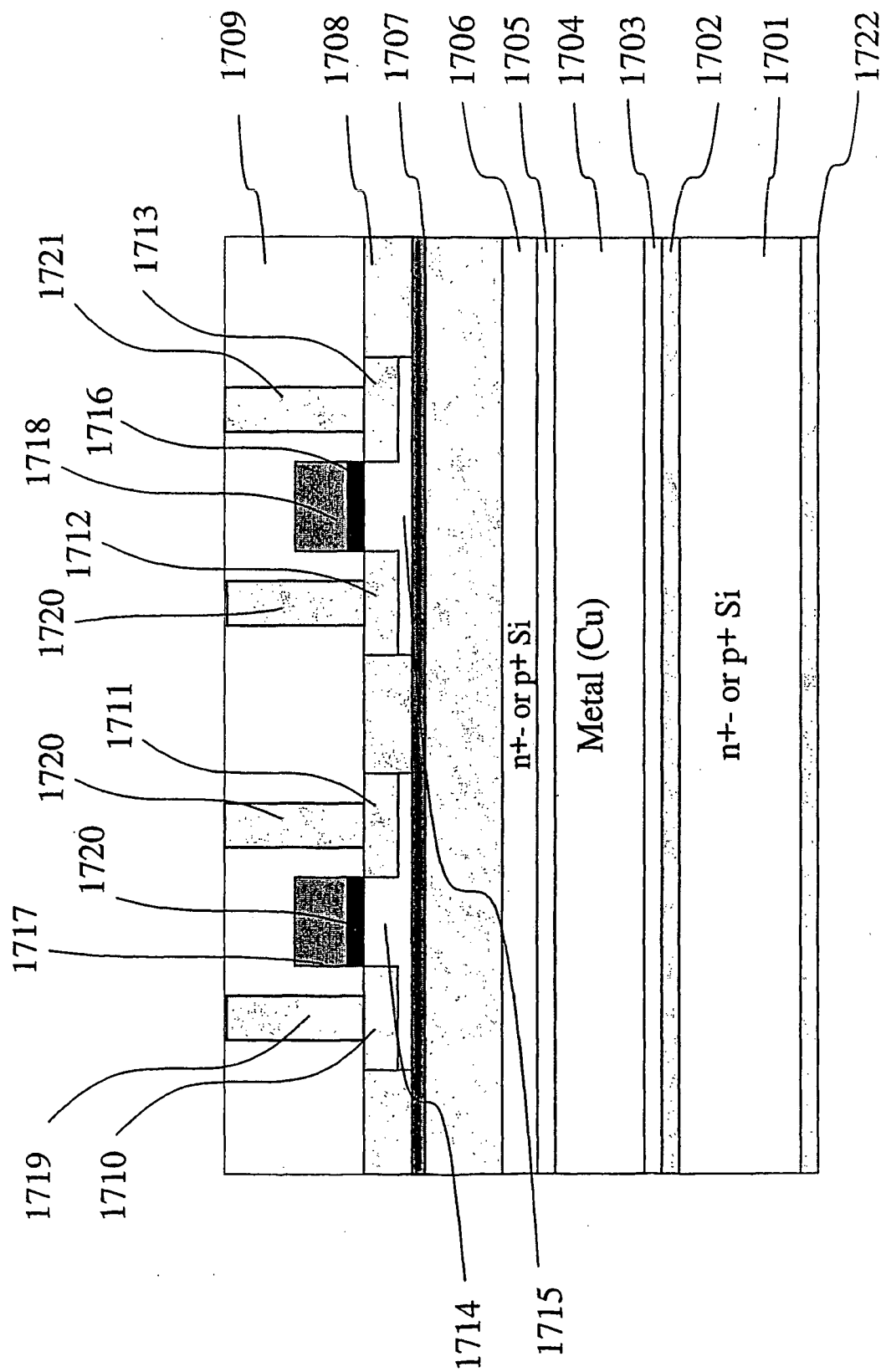


FIG. 19

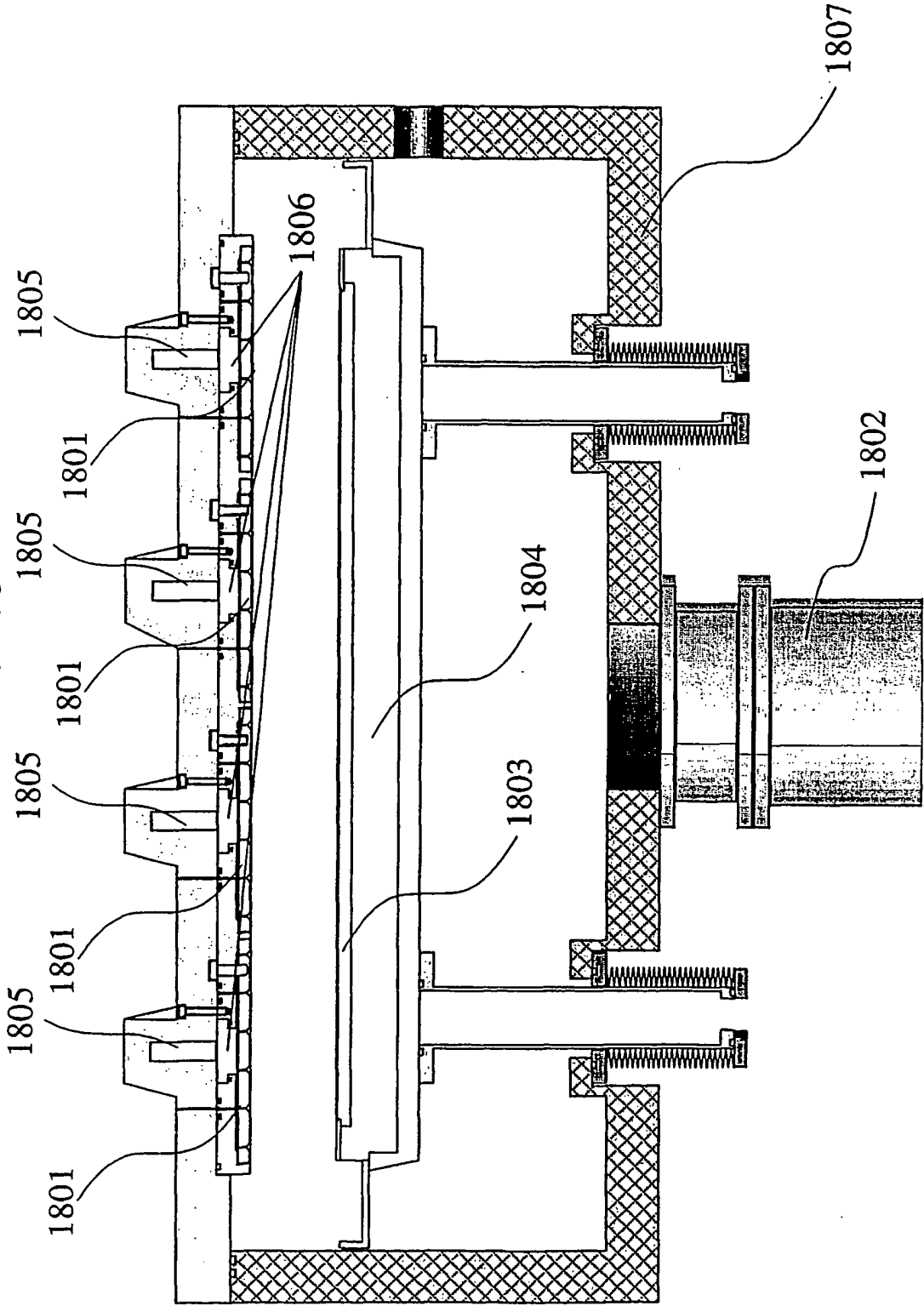


FIG. 20

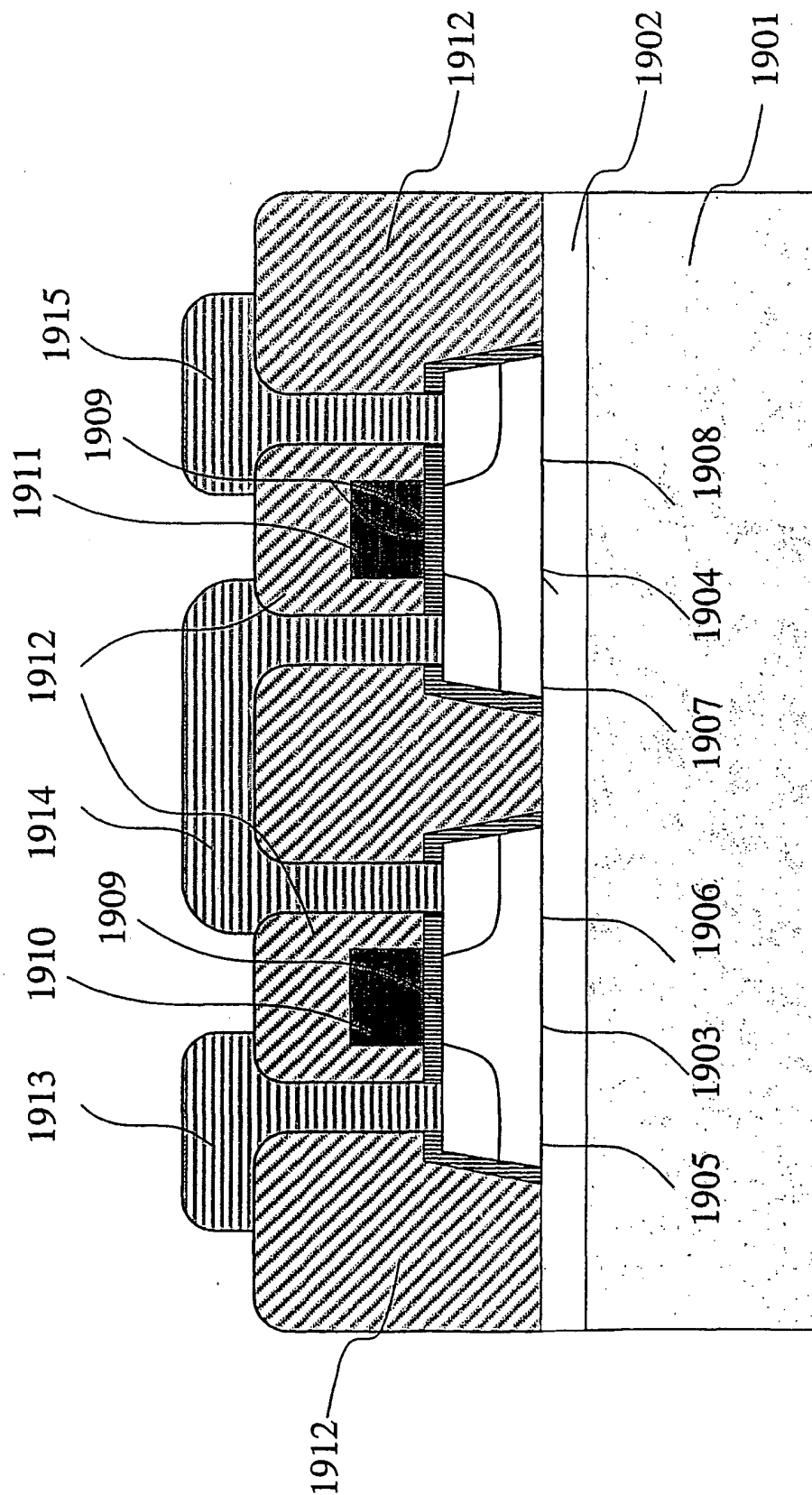
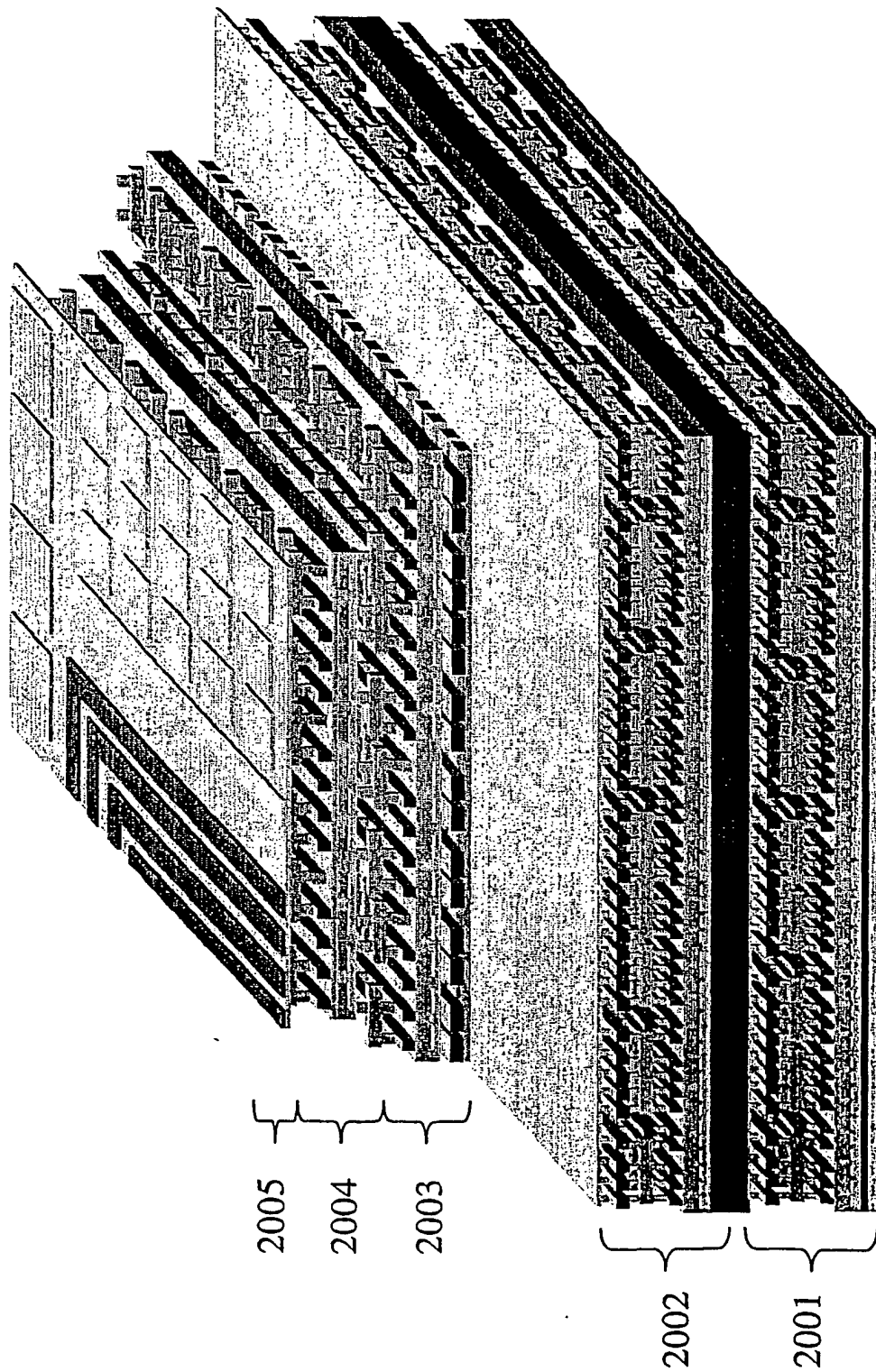




FIG. 21



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11597

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-120152, A (Nippondenso Co., Ltd.), 28 April, 1994 (28.04.94), Figs. 1 to 2 and the relevant passages (Family: none)	5-6, 9-17, 21, 28-29, 32
A	JP, 8-213404, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 20 August, 1996 (20.08.96), Fig. 1 and the relevant passages (Family: none)	1-32

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 April, 2002 (02.04.02)Date of mailing of the international search report  
09 April, 2002 (09.04.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/316

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6-120152 A (日本電装株式会社), 1994. 04. 28, 図1乃至図2及びその関連箇所 (ファミリーなし)	5-6, 9-17, 21, 28-29, 32
A	J P 8-213404 A (三洋電機株式会社), 1996. 08. 20, 図1及びその関連箇所 (ファミリーなし)	1-32

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 04. 02

国際調査報告の発送日

09. 04. 02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田代 吉成



4 R

9 4 4 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3470

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)